



TU Clausthal

**Untersuchungen zur Aufbereitung abgelagerter
Flotationsrückstände am Bergeteich Bollrich unter
besonderer Berücksichtigung der Gewinnung
wirtschaftsstrategischer Rohstoffe**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaft

vorgelegt von

Felix Römer, M. Sc.

aus Bremen

**genehmigt von der Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal,**

Tag der mündlichen Prüfung

28. November 2019

Dissertation Technische Universität Clausthal 2019 (D 104)

Dekan: Prof. Dr. rer.nat. Bernd Lehmann

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Oliver Langefeld

Danksagung

Diese Dissertation wäre ohne die Unterstützung vieler Personen kaum möglich gewesen. Ihnen möchte ich an dieser Stelle meine Dankbarkeit aussprechen.

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann danken, der mich während der Konzeption, Planung und Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation durch zahlreiche Anregungen und Gespräche unterstützt hat. Außerdem ermöglichte er mir die Nutzung der Infrastruktur des Instituts für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik. Herrn Prof. Dr.-Ing. Oliver Langefeld danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit. Inhaltlich begleiteten mich weiterhin Herr Dr.-Ing. Volker Vogt und Herr Prof. Dr.-Ing. Tobias Elwert mit wertvollen Anregungen.

Bei der praktischen Durchführung und Auswertung der Untersuchungen bürdete ich den Kolleginnen aus unserer Analytikabteilung, Petra Sommer, Friederike Schubert und Heike Große, zahlreiche Proben zur chemischen Charakterisierung auf. Weiterhin ermöglichten mir Herr Dr. Thomas Schirmer und Herr Ulf Türck vom Institut für Endlagerforschung an der TU Clausthal die mineralogische Charakterisierung und Nutzung von Analysegeräten. Ein herzlicher Dank gilt auch Frau Sarah Tuchtfeld, die sich bei der Versuchsdurchführung einbrachte und über die Jahre eine gute Freundin geworden ist. Frau Katja Geyer möchte ich für die jahrelange organisatorische Unterstützung danken.

Zahlreiche Studenten haben indirekt zur Entstehung dieser sowie weiterer Arbeiten beigetragen. Ich bedanke mich für die gute Zusammenarbeit, welche mir immer viel Freude bereitet hat

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Uwe Dräger und Herrn Steffen Neumann, die ich beide als sehr gute, akribische und konstruktive Korrekturleser schätzen lernen durfte.

Meinen Eltern möchte ich für die Liebe und Unterstützung danken, ohne welche ich heute ein anderer Mensch wäre. Schließlich danke ich meiner Ehefrau Josefine herzlich dafür, dass sie stets und unerschütterlich hinter mir steht und ein starker Rückhalt ist.

I. Inhaltsverzeichnis

I.	Inhaltsverzeichnis.....	I
II.	Abbildungsverzeichnis	V
III.	Tabellenverzeichnis.....	IX
IV.	Abkürzungsverzeichnis	XI
V.	Verzeichnis der Symbole und Indices	XII
1	Einleitung	1
1.1	<i>Einführung in das allgemeine Themenfeld und Hintergrund.....</i>	<i>1</i>
1.2	<i>Einordnung von Bergeteichen als bergbaulicher Rückstand.....</i>	<i>3</i>
1.3	<i>Einführung in das Fachgebiet und Darlegung des Problems.....</i>	<i>6</i>
1.4	<i>Ziel der Arbeit.....</i>	<i>8</i>
1.5	<i>Aufbau der Arbeit</i>	<i>8</i>
2	Darstellung ausgewählter Grundlagen für das Verständnis der technischen Prozessentwicklung	11
2.1	<i>Flotation</i>	<i>11</i>
2.1.1	<i>Wesentliche Grundlagen</i>	<i>12</i>
2.1.2	<i>Entwicklung in der Flotation.....</i>	<i>17</i>
2.1.3	<i>Beispiele für die Wiederaufbereitung von sulfidhaltigem Bergeteichmaterial durch Flotation</i>	<i>20</i>
2.1.4	<i>Feinkorn in der Flotation.....</i>	<i>23</i>
2.1.5	<i>Wechselwirkungen der Mineralien mit der Umwelt und untereinander.....</i>	<i>27</i>
2.2	<i>Laugung.....</i>	<i>29</i>
2.2.1	<i>Lösevorgang von Sulfiden.....</i>	<i>30</i>
2.2.2	<i>Gängige Reagenzien bei der Laugung von Sulfiden</i>	<i>32</i>
2.2.3	<i>Technische Umsetzung der Laugung</i>	<i>33</i>
2.2.4	<i>Beispiele für die Wiederaufbereitung durch Laugung.....</i>	<i>35</i>
3	Der Bergeteich Bollrich.....	37
3.1	<i>Genese des Rammelsberger Erzes</i>	<i>37</i>
3.2	<i>Aufbereitung des Rammelsberger Erzes und Ablagerung des Bergeteichmaterials.....</i>	<i>38</i>
3.3	<i>Lage und Zustand des Bergeteichs</i>	<i>43</i>
3.4	<i>Charakterisierung des Bergeteichmaterials</i>	<i>44</i>

3.5	<i>Vorstellung ausgewählter potenzieller Zielstoffe.....</i>	52
4	Gründe, Voruntersuchungen und Schlussfolgerungen für die Wiederaufbereitung des Bergeteichmaterials	57
4.1	<i>Gründe für die Wiederaufbereitung.....</i>	57
4.1.1	Umwelt.....	60
4.1.2	Sicherheit.....	63
4.1.3	Ökonomie	64
4.1.4	Ressourceneffizienz und -strategie	73
4.2	<i>Voruntersuchungen für die Wiederaufbereitung des Bollrichs.....</i>	75
4.2.1	Untersuchungen zur Zeit des Abbaus des Rammelsbergs	76
4.2.2	Zusammenfassung der Ergebnisse für das Re-Mining	78
4.2.3	Eigene Voruntersuchungen	78
4.3	<i>Schlussfolgerungen für die Wiederaufbereitung.....</i>	91
5	Material und Methoden	93
5.1	<i>Versuchsmaterial</i>	93
5.2	<i>Chemikalien</i>	93
5.3	<i>Analytik.....</i>	98
5.3.1	Chemische Zusammensetzung	98
5.3.2	Phasenidentifizierung	101
5.3.3	Röntgendiffraktometrie	101
5.3.4	Physikalische Analytik.....	102
5.3.5	Weitere Analytik	102
5.4	<i>Auswertung</i>	103
5.4.1	Kennzahlen.....	103
5.4.2	Statistische Versuchsplanung	105
5.5	<i>Versuchsdurchführung.....</i>	105
5.5.1	Laborflotation.....	105
5.5.2	Flotations-Verschaltung (Scale-Up)	107
5.5.3	Atmosphärische Laugung.....	107
5.5.4	Drucklaugung	108
5.5.5	Fällungsreihen	109
5.5.6	Ionenaustauscherversuche	110
6	Untersuchungen zur flotativen Wiederaufbereitung des Bergeteichmaterials im Labormaßstab....	111
6.1	<i>Allgemeine Beobachtungen bei der Flotationsprozessentwicklung</i>	111
6.2	<i>Flotation von Sulfiden</i>	114

6.2.1	Allgemeine Beschreibung	114
6.2.2	Pyrit.....	115
6.2.3	Einsatz von Belebbern.....	120
6.2.4	Drücken der Gangartminerale und Baryt	122
6.2.5	Zeitlicher Verlauf der Flotation und asynchrone Dosierung	123
6.2.6	Sammlerauswahl	125
6.2.7	Mehrstufige Versuche	129
6.2.8	Analyse der Flotationsprodukte.....	130
6.2.9	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen für das Verschalten der Flotationen im Scale-Up....	131
6.3	<i>Flotation von Baryt.....</i>	<i>132</i>
6.3.1	Allgemeine Beobachtungen	132
6.3.2	Optimierung des pH-Werts	133
6.3.3	Optimierung des Sammlereinsatzes	134
6.3.4	Optimierung des Drückereinsatzes.....	135
6.3.5	Optimierung des Belebereinsatzes	136
6.3.6	Optimierung des Schäumereinsatzes.....	137
6.3.7	Zeitlicher Verlauf der Flotation.....	138
6.3.8	Analyse der Flotationsprodukte.....	139
6.3.9	Mehrstufige Versuche	140
6.3.10	Fazit und Schlussfolgerungen für die Verschaltung der Flotationen im Scale-Up	142
6.4	<i>Flotation von Inertmaterial</i>	<i>143</i>
7	Verschaltung der entwickelten Aufbereitungsprozesse	145
7.1	<i>Grundkonzeption</i>	<i>146</i>
7.2	<i>Untersuchung zur Übertragung der Flotation auf größere Flotationszellen</i>	<i>147</i>
7.3	<i>Variation der Parameter in den Rougher-Flotationen</i>	<i>151</i>
7.4	<i>Scavenger- und Cleaner-Untersuchungen.....</i>	<i>153</i>
7.5	<i>Kombination der Flotationen und ausführliche chemische Charakterisierung</i>	<i>157</i>
7.6	<i>Zwischenprodukte und Abschätzung einer Kreislaufführung</i>	<i>163</i>
7.7	<i>Mikrosondenuntersuchungen.....</i>	<i>166</i>
7.8	<i>Thermische Behandlung der Produkte</i>	<i>170</i>
8	Untersuchungen zur weiteren Aufbereitung und Verwertung des Sulfidmischkonzentrats	173
8.1	<i>Charakterisierung des Konzentrates aus Sicht der Metallgewinnung</i>	<i>173</i>
8.2	<i>Umgang mit dem Eisenanteil sowie prinzipielle Verfahrensansätze</i>	<i>179</i>
8.3	<i>Experimentelle Untersuchungen zur Schwefelsäureherstellung.....</i>	<i>181</i>
8.4	<i>Laugung mit anorganischen Säuren.....</i>	<i>183</i>

8.4.1	Auswahl von Techniken und Parametern	184
8.4.2	Vergleich verschiedener atmosphärische Laugungen	185
8.4.3	Ansätze zur Gewinnung der Zielstoffe	189
8.4.4	Fazit zur Laugung mit anorganischen Säuren	206
8.5	<i>Laugung mit weiteren Lösemitteln</i>	208
8.5.1	Laugung mit Ammoniak	208
8.5.2	Laugung mit Citronensäure und Essigsäure	217
8.5.3	Fazit zur Laugung mit weiteren Lösemitteln.....	222
8.6	<i>Biolaugung</i>	223
8.7	<i>Fazit und Aussicht</i>	225
9	Untersuchungen zur weiteren Aufbereitung und Verwertung des Barytkonzentrats	227
9.1	<i>Übersicht der Verwendungen und Anforderungen</i>	227
9.2	<i>Charakterisierung des Baryt-Konzentrats</i>	230
9.3	<i>Versuche zur weiteren Konditionierung des Baryts</i>	233
9.4	<i>Fazit</i>	238
10	Untersuchungen zur weiteren Aufbereitung und Verwertung des Inertmaterials.....	239
10.1	<i>Übersicht der Verwendungen und Anforderungen</i>	239
10.2	<i>Charakterisierung der Berge</i>	241
10.3	<i>Versuche zur weiteren Konditionierung der Berge</i>	245
10.4	<i>Fazit</i>	246
11	Gesamtverfahren	247
11.1	<i>Darstellung des Gesamtverfahrens</i>	247
11.2	<i>Abschätzung des Ausbringens im Gesamtverfahren</i>	252
11.3	<i>Bewertung des Gesamtverfahrens im Kontext der postulierten Ziele</i>	254
11.4	<i>Einordnung der Arbeit und Übertragung</i>	255
Zusammenfassung		i
Literatur		iii
Anhang		xix

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vereinfachte Übersicht über die relevanten Material- und Abfallströme in der Rohstoffgewinnung.....	4
Abbildung 2: Schwerpunkte der Dissertation	7
Abbildung 3 Aufbau der Dissertation.....	9
Abbildung 4: Funktionsprinzip eines mechanischen Flotationsapparats	12
Abbildung 5: Flotationsverschaltungen in der direkten Flotation.....	13
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung beim Dreiphasenkontakt	15
Abbildung 7: Vereinfachte Darstellung des Aufbaus einer elektrochemischen Doppelschicht	16
Abbildung 8: Übersicht über die wichtigsten Sulfid-Sammler-Gruppen, die vor 1950 entdeckt worden sind	18
Abbildung 9: Übersicht über die wichtigsten Sulfid-Sammler-Gruppen.....	18
Abbildung 10: Der Einfluss der Partikelgröße auf die Flotationsrate bzw. das Ausbringen.....	23
Abbildung 11: Typen des Fehlaustrags durch Mitnehmen (entrainment) und Einschluss (entrapment)	24
Abbildung 12: Zusammenhang zwischen verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Feinkorn.....	25
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Säulenflotation	27
Abbildung 14 Auswahl von verschiedenen, für die Flotation wichtigen Oberflächenprozessen durch Umweltprozesse.....	28
Abbildung 15: Ausbringen verschiedener Wertstoffe in Abhängigkeit von der vorherigen Begasungsdauer	29
Abbildung 16: Anwendung verschiedener Laugungsmethoden	34
Abbildung 17: Lagerstätte Rammelsberg	38
Abbildung 18: Produktions- und Einleitungsdaten des Erzbergwerks Rammelsberg.....	40
Abbildung 19: Verfahrensschema der Aufbereitungsanlagen Rammelsberg und Bollrich.....	41
Abbildung 20: Vereinfachter Verfahrensstammbaum der Kupfer- und Bleiflotationsstufe in der Neuen Aufbereitung	41
Abbildung 21: Lage des Bergeteichs BO	43
Abbildung 22: Schema des Aufbaus des Hauptdammes des BO.....	44
Abbildung 23: Lagerstättenstruktur, 3-fach überhöht.....	44
Abbildung 24: Tiefenprofile des Gehalts von Bleiglanz und Baryt im BO	46
Abbildung 25: BSE-Aufnahme als Beispiel für die Korngrößenverteilung und die Hauptminerale	50
Abbildung 26: BSE-Aufnahme von feinsten Verwachsungen und framboidalen Strukturen	51
Abbildung 27: Links: Luftansicht des BT BO von Nordwesten mit Probenahmeorten.....	52
Abbildung 28: Übersichtsdiagramm der verschiedenen, vereinfachten Paradigmen bei der Wiederaufbereitung	59
Abbildung 29: Dimensionen der Nachhaltigkeit im (Re-)Mining.	60
Abbildung 30: Prinzipieller Aufbau von BT-Dämmen	63
Abbildung 31: Vereinfachte Zusammenfassung der ökonomischen Hauptfaktoren.....	66
Abbildung 32: Historische Entwicklung von Erzgehalten in Australien	67
Abbildung 33: Preisentwicklung ausgewählter Rohstoffpreise sowie Indices.....	68
Abbildung 34: Visualisierung der normierten Weltmarktpreisentwicklung für Indium, Cobalt und Gallium.....	70
Abbildung 35: Visualisierung der normierten Weltmarktpreisentwicklung für Baryt, Blei, Kupfer und Zink.....	70
Abbildung 36: Visualisierung der normierten Weltjahresproduktion der ausgewählten Wertstoffe	71
Abbildung 37: Durchschnittlicher Kupfergehalt und Lagerstättengröße weltweit	74
Abbildung 38: Übersicht über die von der EU als wirtschaftskritisch eingestuften Rohstoffe (rot) im Jahre 2017.....	75
Abbildung 39: Vereinfachte geochemische Charakterisierung des BTM-Materials.....	80
Abbildung 40: Fasern in dem BTM.....	80
Abbildung 41: Gemittelte PGV (Summenverteilung) der analysierten Proben aus Kernbohrungen	81
Abbildung 42: Auswertung der PGV-Summenverteilungen der analysierten Proben im BT BO	81
Abbildung 43: Beispiel der PGV vor und nach Mahlung in einer Stabmühle	84

Abbildung 44: Entschlammung des REWITA-Materials bei 10 µm mit Hydrozyklonen.	85
Abbildung 45: Auswahl verschiedener Sammler im Screening zur Sulfid-Flotation	87
Abbildung 46: Auswahl verschiedener Sammler im Screening zur Baryt-Flotation	88
Abbildung 47: Vereinfachter Verfahrensansatz für die WA des BT BO inklusive der Prozessziele	92
Abbildung 48: Kalibrationsgrade am Beispiel von Eisen in CorrectCalc7	100
Abbildung 49: Verwendete Flotationsapparat mit 1 l Trog	106
Abbildung 50: Genutzte Flotationsbänke (l) und -zellen (r) im Scale-Up/der Verschaltung	107
Abbildung 51: Autoklav (Fa. Deutsch & Neumann, 1 l Reaktorvolumen, Hastelloy C-22) für die Basisuntersuchung	109
Abbildung 52: Prinzipieller Aufbau der atmosphärischen Laugung während der Versuche	109
Abbildung 53: Genutzter Autoklav (Fa. Büchi, 3 l Reaktorvolumen, Hastelloy C-276) für spätere und größere Laugungen	109
Abbildung 54 Ausbringen und Anreicherung ausgewählter Wertstoffe in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration	112
Abbildung 55 Ausbringen und Anreicherung ausgewählter Wertstoffe in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit	113
Abbildung 56: Versuche zum Waschen des Materials vor der Flotation bei pH 6 mit verschiedenen Sammlern	113
Abbildung 57: Bild des sulfidreichen Flotats	115
Abbildung 58: Versuche zur direkten Flotation von Fe (Pyrit) durch verschiedene Xanthate	116
Abbildung 59: Ausbringen der Wertstoffe und Masse in Abhängigkeit der NaCN-Dosierung	118
Abbildung 60: Ausbringen der Wertstoffe in Abhängigkeit der Konditionierdauer von Pionera F-250	119
Abbildung 61: Anreicherung der Wertstoffe in Abhängigkeit der Konditionierdauer von Pionera F-250	119
Abbildung 62: Ausbringen der Wertstoffe und Masse in Abhängigkeit der CuSO ₄ -Dosierung	121
Abbildung 63: Anreicherung der Wertstoffe in Abhängigkeit der CuSO ₄ -Dosierung bei gestufter Dosierung mit LIP	121
Abbildung 64: Ausbringen der Wertstoffe und Masse in Abhängigkeit der Bleiacetat-Dosierung	122
Abbildung 65: Zuwachs des Rückhalts in den Bergen in %	123
Abbildung 66: Ausbringen der Wertstoffe und Masse bei gestufter Flotation im zeitlichen Verlauf mit KAX	124
Abbildung 67: Ausbringen der Wertstoffe und Masse im Vergleich von einmaliger und gestufter Dosierung	124
Abbildung 68: Ausbringen der gestuften Flotation mit KAX	126
Abbildung 69: Ausbringen der Wertstoffe und Masse mit Aero 7279 in Abhängigkeit der Dosierung	126
Abbildung 70: Ausbringen der Wertstoffe und Masse in Abhängigkeit des pH-Werts bei gestufter Flotation mit LIP	127
Abbildung 71: Kumuliertes Ausbringen der Wertstoffe in Abhängigkeit der Zeit bei gestufter Flotation mit LIP	128
Abbildung 72: Ausbringen der Wertstoffe und Masse mit Aerophine 3418 A in Abhängigkeit des pH-Werts	129
Abbildung 73: BSE-Aufnahme von Galenit und Pyrit in einem Illit-Partikel	131
Abbildung 74: Flotationsprodukte Baryt-Rougher	133
Abbildung 75: Einfluss des pH-Werts auf Ba- sowie Fe-Ausbringen, Ba-Gehalt und Ba-Anreicherung	134
Abbildung 76: Einfluss des Sammlereinsatzes auf Ba- sowie Fe-Ausbringen, Ba-Gehalt und Ba-Anreicherung	135
Abbildung 77: Einfluss des Natronwasserglaseinsatzes auf Ba- sowie Fe-Ausbringen, Ba-Gehalt und Ba-Anreicherung	135
Abbildung 78: Einfluss des BaCl ₂ -Einsatzes auf Ba-Ausbringen, -Gehalt und -Anreicherung	136
Abbildung 79: Filtrat des suspendierten Bergeteichmaterials vor (links) und nach (rechts) der Zugabe von BaCl ₂	137
Abbildung 80: Einfluss des Schäumereinsatzes auf Ba- sowie Fe-Ausbringen und Ba-Gehalt	138
Abbildung 81: Zeitlicher Verlauf der Baryt-Flotation	139
Abbildung 82: Ausschnitte aus BSE-Aufnahmen zur Darstellung von verschiedenen Verwachsungen mit Baryt	140
Abbildung 83: Material nach Baryt-Rougher-Flotation	141
Abbildung 84: Baryt-Anreicherung, -Ausbringen und -Gehalt in den Cleaner-Versuchen	141
Abbildung 85: Fe-Anreicherung, -Ausbringen und -Gehalt in den Cleaner-Versuchen	142
Abbildung 86: Mögliche Flotationsverschaltungen	146
Abbildung 87: Genutzte Flotationszellen im Scale-Up der Flotationsverschaltung	147
Abbildung 88: Barium-Gehalt von Aufgabematerial, Konzentrat und Bergen bei der pneumatischen Flotation	148
Abbildung 89: Direkte Baryt-Flotation im Scale-Up zur Überprüfung der Übertragbarkeit	149

Abbildung 90: Vergleich des kumulierten Ausbringens von Hostaflot LIP und Aerophine 3418 A im Scale-Up	150
Abbildung 91: Anreicherung Aerophine 3418 A im Scale-Up.....	150
Abbildung 92: Ausbringen bei der verketteten Flotation durch Sulfid- und Baryt-Rougher	151
Abbildung 93: Übersicht über das Ausbringen in verschiedenen Sulfid-Rougher-Versuchen im Scale-Up	152
Abbildung 94: Ausbringen des Baryt-Roughers nach der Sulfid-Flotation im Labortest	153
Abbildung 95: Übersicht über das Ausbringen in verschiedenen Sulfid-Scavenger-Versuchen	154
Abbildung 96: Ausbringen in der Sulfid-Cleaner-Flotation	155
Abbildung 97: Anreicherung in der Sulfid-Cleaner-Flotation.....	155
Abbildung 98: Maßnahmen zur Erhöhung der Reinheit in der Baryt-Cleaner-Flotation.....	157
Abbildung 99: Ausbringen in der Baryt-Scavenger-Flotation.....	157
Abbildung 100: Entwickeltes Gesamtflotationssystem (Batch, ohne Rückführung).....	158
Abbildung 101: Gehalt der Flotationsprodukte aus der Gesamtflotation.....	159
Abbildung 102: Ausbringen der einzelnen Mineralphasen in der Gesamtflotation	160
Abbildung 103: Gehalt BMS in den Flotationsprodukten	160
Abbildung 104: Ausbringen zentraler Elemente/Minerale	161
Abbildung 105: Gehalt potenzieller Wert- und Schadstoffe im Sulfid-Cleaner-Flotat, maximaler Gehalt 500 - 2000 ppm ..	161
Abbildung 106: Gehalt potenzieller Wert- und Schadstoffe im Sulfid-Cleaner-Flotat, maximaler Gehalt 30 - 200 ppm	162
Abbildung 107: Ausbringen der potenziellen Wert- und Schadstoffe im Sulfid-Cleaner-Flotat (Spurenelemente)	162
Abbildung 108: Übersicht über die verschiedenen getrockneten Feststoffe	163
Abbildung 109: Ausbringen zentraler Elemente/Minerale mit berechneter Rückführung.....	165
Abbildung 110: Ausbringen verschiedener potenzieller Wert- und Schadstoffe mit berechneter Rückführung	165
Abbildung 111: Ausbringen der Matrixelemente mit berechneter Rückführung.....	166
Abbildung 112: BSE-Aufnahme des Sulfid-Konzentrats aus der verschalteten Flotation.....	166
Abbildung 113: BSE-Aufnahme des Baryt-Konzentrats aus der verschalteten Flotation.....	167
Abbildung 114: BSE-Aufnahme des Baryt-Konzentrats aus der verschalteten Flotation.....	168
Abbildung 115: BSE-Aufnahme der Baryt-Cleaner-Berge aus der verschalteten Flotation.....	168
Abbildung 116: BSE-Aufnahme der Berge aus der verschalteten Flotation.....	169
Abbildung 117: BSE-Aufnahme der Berge aus der verschalteten Flotation. Verwachsung von Carbonat und Galenit	169
Abbildung 118: TGA der Flotationsprodukte.....	170
Abbildung 119: Farbveränderung des Ausgangsmaterials durch Erhitzen unter Luftüberschuss	171
Abbildung 120: Durchschnittliche Zusammensetzung des Sulfid-Cleaner-Flotats	174
Abbildung 121: Elementverteilungsprofil über eine ZnS – CuFeS ₂ -Korngrenze.	177
Abbildung 122: BSE(Z)-Aufnahme (oben), Elementverteilung As (unten links) und Elementverteilung Co (unten rechts) .	178
Abbildung 123: BSE(Z)-Aufnahme (oben), Elementverteilung As (unten links) und Elementverteilung Co (unten rechts) .	178
Abbildung 124: Versuche zur Schwefelsäureherstellung. Aufbau (l) und Nachweis von SO ₄ ²⁻ (r) durch BaCl ₂	182
Abbildung 125: Zeitlicher Verlauf der atmosphärischen Laugung mit 1 mol/l HCl.....	188
Abbildung 126: Zeitlicher Verlauf der atmosphärischen Laugung mit 1 mol/l H ₂ SO ₄	188
Abbildung 127: Typische, vereinfachte hydrometallurgische Kupfergewinnung durch Schwefelsäure	192
Abbildung 128: Vereinfachtes Fließbild der Laugenreinigung in der zinkproduzierenden Industrie	195
Abbildung 129: Lösliche Metallkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert	197
Abbildung 130: Lösliche Metallkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert bei der Fällung als Sulfid.....	199
Abbildung 131: Sulfid-Fällungsreihe an einer erzeugten Ausgangslösung mit Na ₂ S in Abhängigkeit von β	199
Abbildung 132: Indium-Ausbringen im Ionenaustauscher-Screening.....	202
Abbildung 133: Indium-Ausbringen im Ionenaustauscher-Screening bei 10 g/100 ml Harz	202
Abbildung 134: Ausbringen ausgewählter Elemente in Abhängigkeit des Einsatzes von Purolite S950	203
Abbildung 135: Ausbringen ausgewählter Elemente in Abhängigkeit des Einsatzes von Purolite D5041	204

Abbildung 136: Austrag verschiedener Elemente im Verhältnis zum Indiumaustrag	205
Abbildung 137: Grundfließbild der entwickelten hydrometallurgischen Route	207
Abbildung 138: Lösung nach der Laugung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat.....	211
Abbildung 139: Mikrosondenaufnahme des Laugungsrückstands nach der Ammoniaklaugung. Maßstab unten links, 50 µm	213
Abbildung 140 Rückgewinnung von Zink und Kupfer aus Ammoniak	214
Abbildung 141: Lösung während (I) und nach dem Austreiben von Ammoniak (II)	215
Abbildung 142: Fällung von Zink und Kupfer aus Ammoniak	216
Abbildung 143: Vereinfachte, mögliche Ammoniak-Laugung des Sulfid-Konzentrats	217
Abbildung 144: Ausbringen von Citronen- und Essigsäure-Laugungen mit Laugungsrückständen	219
Abbildung 145: Ausbringen kombinierte Laugung mit Citronensäure und Ammoniak, stufenweise	221
Abbildung 146: Ausbringen kombinierte Laugung mit Citronensäure und Ammoniak in die jeweiligen Zielfractionen	221
Abbildung 147:Übersicht zur Laugung mit weiteren Lösemitteln.....	223
Abbildung 148: Metallausbringen in der Biolaugung des Bergeteichmaterials und des Sulfid-Konzentrats	224
Abbildung 149: Parameterverlauf in der Biolaugung des Sulfid-Konzentrats.....	224
Abbildung 150: PGV eines Baryt-Cleaner-Flotats	230
Abbildung 151: Gehalt und Ausbringen verschiedener Elemente in der Baryt-Cleaner-Flotation in Abhängigkeit der Zeit .	234
Abbildung 152: Baryt-Cleaner-Konzentrat nach optimierter Flotation	235
Abbildung 153: Bilder aus der Untersuchung zur Unterdrückung der schäumenden Eigenschaften.....	236
Abbildung 154: Ausbringen aus einer Baryt-Fraktion mit Citronensäure	237
Abbildung 155: Ausbringen aus einer Baryt-Fraktion mit Citronensäure	237
Abbildung 156: Berechnete Phasenzusammensetzung des Bergematerials.....	241
Abbildung 157: Gesamtübersicht über das entwickelte Flotationsverfahren	249
Abbildung 158: Weitere Verarbeitung des Baryt-Rougher-Konzentrats	250
Abbildung 159: Ammoniak-Laugung und weitere Verarbeitung	252
Abbildung 160: Ausbringen der Verfahrensrouten mit Ammoniak sowie Schwefelsäure im Vergleich.....	254

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Prinzipielle Ansätze für eine verbesserte Flotation im Fein(st)kornbereich	26
Tabelle 2: Stabilitätskonstanten KB einiger Aminokomplexe in Wasser und bei Raumtemperatur	33
Tabelle 3: Zusammenfassung wichtiger Änderungen und externer Ereignisse in der Erzaufbereitung am Rammelsberg	39
Tabelle 4: Übersicht über die analysierten Bohrkernproben.....	45
Tabelle 5: Anteil der wichtigsten Mineralphasen im Bergeteichmaterial (berechnet)	47
Tabelle 6: Anteil der wichtigsten Mineralphasen im Bergeteichmaterial (berechnet)	48
Tabelle 7: Korrelationsmatrix der analysierten Elemente, der wichtigsten Mineralverbindungen und der Tiefe	49
Tabelle 8: Korrelationsmatrix der analysierten Elemente, der Mineralverbindungen und der Tiefe	49
Tabelle 9: Gehalte und Tonnage im Bergeteich Bollrich	52
Tabelle 10: Übersicht über durchschnittlichen Erzgehalt, Verwendung, Herkunft der ausgewählten Massenwertstoffe	53
Tabelle 11: Übersicht über durchschnittlichen Erzgehalt, Verwendung, Herkunft ausgewählte WKR im BTM des BO	54
Tabelle 12: Resistenzen von sulfidischen Mineralen gegenüber der Oxidation	61
Tabelle 13: Weltmarktpreise der ausgewählten Zielmetalle/-verbindungen zwischen 1985 und 2015 in der Übersicht.	69
Tabelle 14: Weltjahresproduktion der ausgewählten Zielmetalle/-verbindungen.....	71
Tabelle 15: Ausbringen in Siebgehaltsanalysen des REWITA-Materials	82
Tabelle 16: Übersicht über wichtige Eigenschaften der wesentlichen Mineralphasen des BTM	83
Tabelle 17: Exemplarisches Ausbringen eines Magnetscheidungsversuchs (Jones-Scheider) mit dem Ausgangsmaterial.....	86
Tabelle 18: Übersicht über wichtige Eigenschaften der wesentlichen Mineralphasen des BTM	86
Tabelle 19: Übersicht über wichtige Eigenschaften der betrachteten Elemente	90
Tabelle 20: Übersicht über wichtige Eigenschaften der WKR im Material des BO aus Sicht der Hydrometallurgie	91
Tabelle 21: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Sulfid-Sammler.....	94
Tabelle 22: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Sammler (außer Sulfide)	95
Tabelle 23: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Schäumer	95
Tabelle 24: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Beleber.....	95
Tabelle 25: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Drücker	96
Tabelle 26: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Reglern.....	96
Tabelle 27: Übersicht über die genutzten Chemikalien in den hydrometallurgischen Operationen	97
Tabelle 28: Kalibrationsparameter für die RFA-Pistole XL 3 Analyzer der Firma Niton	101
Tabelle 29: Ablauf der Laborflotation.....	106
Tabelle 30: Ausführliche chemische Charakterisierung einer Sulfid-Flotation	130
Tabelle 31: Ausführliche chemische Charakterisierung einer Baryt-Flotation.....	139
Tabelle 32: Parameter der Flotationsverschaltung im Scale-Up.....	158
Tabelle 33: Zusammensetzung des Sulfid-Cleaner-Flotats aus der verschalteten Flotation	174
Tabelle 34: Zusammensetzung des Sulfid-Cleaner-Flotats aus der verschalteten Flotation	174
Tabelle 35: Anreicherung verschiedener Elemente im Vergleich zur Erdkruste im Sulfid-Cleaner-Flotat	175
Tabelle 36: Übersicht über wichtige Eisenfällungsprozesse.....	181
Tabelle 37: Mineralphasen beim oxidierenden Rösten von Pyrit und Arsenopyrit	183
Tabelle 38: Oxidation von Cobaltit während des oxidierenden Röstens	183
Tabelle 39: Ergebnisübersicht über das Ausbringen in der atmosphärischen Laugung des Sulfid-Cleaner-Konzentrats.....	186
Tabelle 40: Konzentration der Elemente in der Lösung	190
Tabelle 41: Verschiedene Störstoffe und deren Grenzwerte in verschiedenen Zinkelektrolysen	194
Tabelle 42: Ergebnisse verschiedener Ammoniak-Laugungen des Sulfid-Konzentrats	211
Tabelle 43: Ausbringen verschiedener Citronen- und Essigsäure-Laugungen	218

Tabelle 44: Übersicht über verschiedene Verwendungen von Baryt	228
Tabelle 45: Untersuchung des Wirkungspfad Boden-Mensch (BBodSchV)	232
Tabelle 46: Untersuchung des Wirkungspfad Boden-Wasser (GrwV) für das Baryt-Cleaner-Konzentrat. Eluatkriterien....	233
Tabelle 47: Gehalt der Hauptbestandteile der Berge	242
Tabelle 48: Gehalt ausgewählter Spurenelemente in den Bergen.....	242
Tabelle 49: Darstellung der Feststoffwerte und Einstufung des Bergematerials	243
Tabelle 50: Darstellung der Eluatwerte und Einstufung des Bergematerials nach LAGA M 20 sowie DepV	244
Tabelle 51: Auflistung der Vor- und Nachteile der entwickelten Laugung mit Ammoniak	251

IV. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AMD	Acid Mine Drainage, Sauerwasser
BM	Buntmetalle
BMS	Buntmetallsulfide
BO	Bollrich
BSE	Backscattered electrons/zurückgestreute Elektronen
BT	Bergeteiche
BTM	Bergeteichmaterial
Fa	Firma
FS	Feststoff
IBB	Institut für Bergbau
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IELF	Institut für Endlagerforschung
IFAD	Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik
IGMC	Institut für Geotechnik und Markscheideweisen
IM	Inertmaterial
MA	Massenausbringen
PGV	Partikelgrößenverteilung
RDA	Röntgendiffraktionsanalyse
REWITA	Recycling bergbaulicher Aufbereitungsrückstände zur Gewinnung wirtschaftsstrategischer Metalle am Beispiel der Tailings am Bollrich in Goslar
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WA	Wiederaufbereitung
WKR	Wirtschaftskritische Rohstoffe

V. Verzeichnis der Symbole und Indices

Symbol	Bedeutung
A	Luft
AM	Ausgangsmaterial
B	Berge
c	Gehalt, Konzentration
E	Anreicherung
F	Flotat
Fm	Fällmittel
FS	Feststoff
i	Element/Mineral
k	Fraktion
m	Masse
M	Metall
P	Präzipitat
Q₃	Verteilungssumme (Volumen/Masse)
R	Recovery/Ausbringen
R_y	Weißgrad
St	Stöchiometrisch
W	Wasser/wässrige Lösung
x	Partikeldurchmesser
β	Überstöchiometrischer Fallungsfaktor
γ	Oberflächenspannung
Σ	Summe
θ	Randwinkel
ρ	Korrelationskoeffizient
Ø	Arithmetischer Durchschnitt

1 Einleitung

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Unter dem Begriff „Bergeteich“ wird im Allgemeinen die Ablagerung von feinkörnigen Rückständen aus der Aufbereitung von Erzen in dafür angelegten Becken unter einer Wasserlamelle verstanden. Im Gegensatz zur Ablagerung von Rückständen der Bergevorabscheidung, die im groben Körnungsbereich meist trocken auf Halden erfolgt, entstammen die in Bergeteichen abgelagerten Rückstände in der Regel einer nassmechanisch durchgeführten Feinaufbereitung etwa durch Flotation. Bergeteiche stellen sowohl eine Herausforderung (insbesondere hinsichtlich der von Ihnen latent ausgehenden Umweltrisiken und des Flächenverbrauchs) als auch eine Chance für die Rohstoffgewinnung dar. In dieser Arbeit soll exemplarisch am Beispiel der am Bollrich in Goslar abgelagerten Rückstände aus der Aufbereitung eines komplexen Sulfiderzes ein Aufbereitungsverfahren für Bergeteichmaterial erarbeitet werden.

In diesem Kapitel werden zunächst das allgemeine Themenfeld der Arbeit, eingeführt (1.1), bergbauliche Rückstände im Allgemeinen beschrieben (1.2) und einige Konkretisierungen hinsichtlich der Ausrichtung der Arbeit vorgenommen. Hierzu zählen die Einordnung des Fachgebiets sowie des Umfangs und des Ziels der Arbeit (1.3 & 1.4). Schließlich wird die Struktur der vorliegenden Arbeit dargelegt (1.5).

1.1 Einführung in das allgemeine Themenfeld und Hintergrund

Im Verlauf des letzten Jahrhunderts und in intensivierter Form in den letzten Jahrzehnten konnte ein rapider Anstieg der Nachfrage nach Rohstoffen beobachtet werden, der durch die industrielle Entwicklung der globalen Gesellschaft und ein großes Bevölkerungswachstum befeuert wurde [1–3]. Hinsichtlich einiger Rohstoffe wie etwa Erdöl hat sich bereits die Erkenntnis etabliert, dass dieser Verbrauch nicht nachhaltig ist und die Ressourcen begrenzt oder gar knapp sind. Im Bereich der nicht-nachwachsenden Rohstoffe der Metalle ist diese Entwicklung noch relativ neu, jedoch wird zum Beispiel nach dem bekannten Peak-Oil inzwischen auch ein möglicher Peak-Copper diskutiert [4]. Auch wenn unmittelbare Versorgungsengpässe noch nicht absehbar sind, so wird die Versorgungslage einiger Metalle und Minerale bereits als kritisch angesehen [3, 5, 6]. So definiert z.B. seit 2010 die EU Kommission eine Liste an wirtschaftskritischen Rohstoffen (siehe 4.1.4; im Folgenden WKR) [7]. Diese Einordnung basiert nicht nur auf der reinen geologischen Verfügbarkeit, sondern direkt oder indirekt auch auf weiteren Faktoren wie etwa der steigenden Komplexität etwa bei der Rohstoffgewinnung durch abnehmende Erzqualitäten, dem zunehmenden Einsatz von Metallen, die nur in Spuren in der Erdkruste vorkommen oder keine eigenen bauwürdigen Mineralisationen bilden, der Importabhängigkeit vieler

Industriegesellschaften, Rohstoffmonopolen, unstabilen politischen Situationen sowie dem Wettkampf um verfügbare Rohstoffe [5–8].

Weitere feststellbare globale Trends bezüglich der Förderung von Metallen sind eine gestiegene, wenn auch nicht vollkommen etablierte, Wahrnehmung von Umweltproblemen in Bezug auf Bergbauaktivitäten [9]. Hierzu zählen neben den Problemen, die direkt mit der Produktion zusammenhängen - z.B. Flächen-, Energie- und Wasserverbrauch sowie Chemikalieneinsatz - auch Probleme mit den Rückständen der bergbaulichen Aktivitäten [2]. Diese Rückstände können zwar noch wertvolle Stoffe enthalten, stellen aber oftmals aufgrund von Wechselwirkungen mit den Umweltmedien sowie der Statik der technischen Ablagerungsbauwerke große Probleme dar [2]. In den letzten zwanzig Jahren kam es vermehrt zu öffentlich wahrgenommenen Unglücken und Schadensfällen in der Bergbauindustrie im Zusammenhang mit bergbaulichen Abfällen [10–12]. Die größten Abfallströme des modernen Bergbaus sind der Abraum aus dem Abbau und der Bergevorabscheidung sowie Rückstände aus der eigentlichen Aufbereitung. Die Aufbereitungsrückstände, größtenteils feinkörnige Flotationsrückstände, nehmen hinsichtlich ihres Wertstoff- und Schadstoffpotentials in der Regel eine besondere Rolle ein und sollen daher in dieser Arbeit näher beleuchtet werden. Die Flotationsrückstände werden meist feucht in Absetzbecken, sogenannten Bergeteichen oder Tailings (BT; siehe 1.2 für weitere Erklärungen) gelagert [11].

Vor dem Hintergrund der Nachfrageentwicklung und Umwelt-/Sicherheitsbedenken wächst seit einigen Jahren das Interesse an einem besseren Management der noch genutzten BT [2, 10]. Ebenso gibt es global gesehen einige Überlegungen zur Wiederaufbereitung (WA) von Ablagerungen aus BT aus einem oder mehreren der genannten Gründe [13]. In Bezug auf stillgelegte BT mit Rückständen der Aufbereitung von komplexsulfidischen Mineralisationen gibt es bisher jedoch kaum bekannte Umsetzungen. Dies liegt an einigen ungelösten technischen Problemen, teilweise geringen Rentabilität und geringen Kenntnis- sowie Erfahrungsstand [11]. Der größte Forschungsbedarf besteht in der Ausarbeitung neuer, kosteneffizienter Aufbereitungsverfahren, deren Hauptfokus aber nicht ausschließlich auf der Wertstoffgewinnung liegt, sondern die auch eine Reduktion der negativen Umwelteinflüsse ermöglichen [10, 11, 13].

Der Handlungsbedarf bei der WA von BT ist durch die große Anzahl der eingenommenen Fläche und die eingelagerte Masse offensichtlich. Lottermoser kalkuliert, dass 2010 jährlich ca. 15 – 20 Gt bergbauliche Abfälle anfielen. Besonders betroffen sind Länder mit einem starken Bergbausektor (wie etwa Chile, Australien oder Südafrika), in welchen teilweise bis zu 80 % der gesamten Abfallmenge im Bergbausektor anfallen [11]. Darüber hinaus erwägen gerade Länder mit geringer eigener Rohstoffproduktion vermehrt die WA alter Bergbauablagerungen aus strategischer Sicht als Möglichkeit zur Verminderung der Importabhängigkeit in Bezug auf spezielle Rohstoffe. Besonders positiv ist es hierbei, dass der Abbau und die Aufbereitung unter Umständen deutlich kostengünstiger ist als bei konventionellen Lagerstätten sein kann [14]. Weiterhin könnten alte Ablagerungen durch den

technologischen Fortschritt in der Aufbereitung sowie durch Veränderung von Preis und Nachfrage wirtschaftlich interessant sein [3, 13–15].

Zur Entwicklung eines exemplarischen WA-Verfahrens für sulfidisches Bergeteichmaterial (BTM) wurde zwischen 2015 und 2018 mit Förderung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (Fördernummer 033R136G) das Projekt REWITA (Recycling bergbaulicher Aufbereitungsrückstände zur Gewinnung wirtschaftsstrategischer Metalle am Beispiel der Tailings am Bollrich in Goslar) durchgeführt. Im Rahmen dieses Projekts sind die Daten für diese Dissertation erhoben worden. Ziel des Projekts war es, unter Betrachtung verschiedener Aspekte wie Abbauplanung, Statik, Wirtschaftlichkeit, ökologischen Auswirkungen, Aufbereitungstechnik und natürlich der technischen Umsetzbarkeit, die WA von BTM aus einem BT am nördlichen Harzrand exemplarisch zu untersuchen. Es wurde der Bollrich mit seinen sulfidhaltigen Erzaufbereitungsabgängen ausgewählt, weil die oben angeschnittenen Chancen (enthaltene Wertstoffe inklusive WKR) und Herausforderungen (Schadstoffe, Sauerwasserbildung, Dammstabilität) hervorragend abgebildet werden können. Neben Kupfer-, Zink- und Bleisulfid wurden bezüglich ihrer Menge relevante Anteile von Spurenelementen vermutet, die derzeit von der EU als WKR (siehe Abschnitt 4.1.4) betrachtet werden. Hierzu zählen insbesondere Indium, Gallium und Cobalt. Ein weiterer WKR in dem BT ist das Industriemineral Baryt (auch Schwerspat; BaSO_4).

Beteiligt an dem Projekt waren neben einigen Instituten der TU Clausthal (Institut für Bergbau [IBB], Institut für Geomechanik und Markscheideweisen [IGMC], Institut für Endlagerforschung [IELF] und Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik [IFAD]) sowie zwei Abteilungen der Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH ebenso privatwirtschaftliche Experten und (potenzielle) Betreiber, Zulieferer und Abnehmer (PPM Pure Metals GmbH, Harz-Metall GmbH, Stöbich GmbH & CO. KG, pdv software GmbH, Prof. Burmeier Ingenieurgesellschaft mbH, Bergbau Goslar GmbH).

1.2 Einordnung von Bergeteichen als bergbaulicher Rückstand

Beim Abbau und der Aufbereitung von Erzen als primären Rohstoffen fallen große Mengen an Rückständen an, da die Zielkomponenten meist nur einen Teil des Erzes ausmachen. Wie groß dieser Anteil ist, kommt stark auf die abgebaute Lagerstätte sowie die Zielstoffe ab. Während im Fall von Eisenerzlagerstätten Eisengehalte von 50 bis über 60 % erreicht werden können, sind es im Falle von Gold teilweise nur wenige ppm. Lottermoser kalkulierte 2010 für die Weltproduktion von 40 Mio. t verschiedenen Metallen (As, Be, Co, Cr, Cu, Hg, Nb, Pb, Sb, Sn, Ta, V, W, Zn; durchschnittlicher Erzgehalt 0,5 %), 2.540 t Gold (2 ppm), 4.,5 Mrd. t Kohle, 990 Mio. t Eisen, 127 Mio. t Bauxite und 2.500 Mio. t Industriemineralien (ca. 50 % Wertstoff) einen Anfall an bergbaulichen Rückständen von 15 – 20 Mrd. t pro Jahr [11].

Abfälle aus dem bergbau-fokussierten Rohstoffsektor, vor allem aus der Gewinnung von Metallen, können grob - wie in Abbildung 1 dargestellt - in folgende Bereiche eingeteilt werden [16]:

- Direkte Bergbauabfälle in Verbindung mit dem Abbau (Abraum z.B. durch Neben- oder Deckgestein)
- Aufbereitungsrückstände (z.B. Bergevorabscheidung, Abgänge aus der Mahlung, Dichtesortierung oder Flotationsabgänge)
- Metallurgische Rückstände (Schlacke, Flugaschen, Laugungsrückstände)

Ergänzend sei hinzugefügt, dass die Rückstände der Bergevorabscheidung teilweise nicht zu den Aufbereitungsrückständen hinzugezählt werden. Hinsichtlich der in den Rückständen verbliebenen Wertstoffen spricht man von Re-Mining, wenn ein (modifizierter) Abbau nötig ist, wie zum Beispiel beim Abraum oder Re-Processing, wenn die Stoffe direkt einer (modifizierten) Aufbereitung unterzogen werden können. Eine vereinfachte und generalisierte Übersicht bietet Abbildung 1. Im Detail können sich die Prozesse für verschiedene Stoffe und Rohstoffvorkommen jedoch stark unterscheiden.

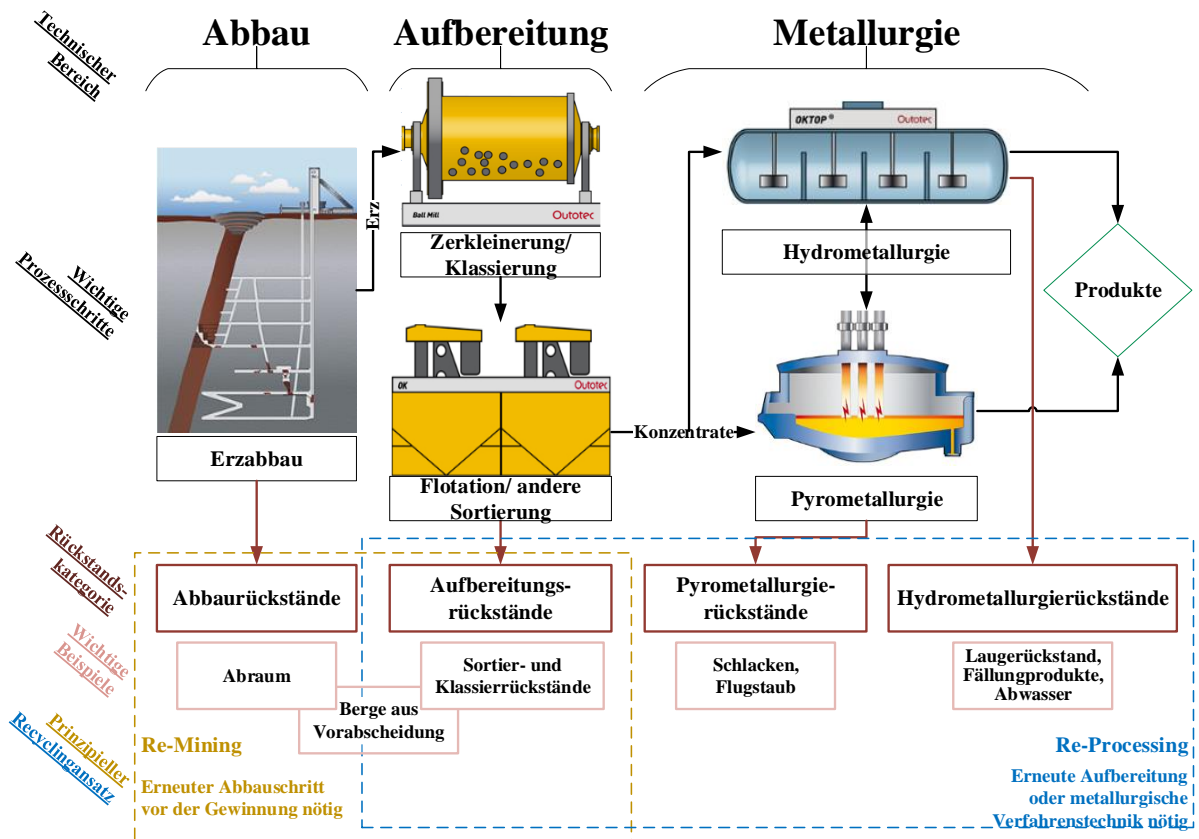


Abbildung 1: Vereinfachte Übersicht über die relevanten Material- und Abfallströme in der Rohstoffgewinnung.

Eigene, ergänzte Darstellung mit HSC Sim 8 nach [17] und [11]

Ein häufig in der Literatur aufgegriffenes Beispiel für die Rückgewinnung von Rohstoffen aus alten Aufbereitungsrückständen ist die Gewinnung von Gold aus. Laznicka beschreibt, dass die bis ca. 1980

aufgeworfenen Spülhalden in den folgenden Jahrzehnten aufgearbeitet wurden und in den 1990er Jahren bis zu 45 % des in Südafrika produzierten Golds lieferten [18]. Hierbei handelte es sich jedoch nicht um sulfidisches Bergeteichmaterial. Im Bereich der sulfidhaltigen Rückstände ist der wichtigste, praktisch angewendeten Ansatz die Laugung von säurelöslichen, meist oxidischen Kupfer- oder andern Mineralen [13, 18]. Ein weiteres gutes Beispiel für die Gewinnung von Wertstoffen ist die Rückgewinnung von Cobalt, Kupfer und Pyrit aus dem Mökkivaara Bergeteich (Mine Keretti) in den 1970er Jahren in Finnland. Dort konnten im Rahmen des normalen Minenbetriebs je nach Preislage der Zielstoffe verschiedene Stellen des Bergeteichs abgebaut und wieder durch Flotation aufbereitet werden [13].

Eine wesentliche Rolle nehmen bei den Rückständen die meist feinen und nassen Aufbereitungsabgänge aus den Schritten Mahlung sowie Klassierung (einschließlich Entschlammung, d.h. Feinstkornabtrennung) und Sortierung (v.a. Flotation) ein, da sie massenmäßig oftmals den größten Teil ausmachen und in diesem ein großer Teil der verbleibenden Wert- und Schadstoffe zu finden ist. Die nassen Abfälle der Flotation und Entschlammung werden typischerweise als Trüben in Bergeteiche mit künstlichen Staudämmen eingeleitet, wo sich die Partikel absetzen können. Der Name leitet sich von der alten Bezeichnung der Rückstände in Flotationsprozessen, den sogenannten Bergen, ab. Die Rückstände werden in der Regel unter Wasser gelagert, um Staubbildungen oder Oxidationsprozesse zu minimieren. Erfolgt eine Ablagerung nicht im Becken bzw. BT, sondern durch Aufspülen auf Halden spricht man von Spülhalden, die eher in regen- und wasserarmen Gebieten gebräuchlich sind. [11, 19]

Die BT können sich sehr stark in Abhängigkeit von vielen verschiedenen Faktoren unterscheiden. Hierzu gehören u.a. Lagerungstyp, chemische/mineralogische Zusammensetzung sowie Partikelgrößenverteilung v.a. in Abhängigkeit von der Primärerzzusammensetzung sowie der eingesetzten Aufbereitungstechnik und dem Verwitterungszustand. [10, 11, 19]

Im Fall von sulfidhaltigen BTM können die Hauptbestandteile prinzipiell in drei wesentliche Gruppen eingeteilt werden: Die Gangart und teilweise das Nebengestein des Erzes als die meist größte Fraktion, die verbleibenden Sulfide und schließlich die Sekundärminerale der beiden vorherigen Gruppen. Die Sekundärminerale können zwar bereits im Erz enthalten gewesen sein, sind aber oftmals erst während der Ablagerung durch Wechselwirkungen mit der Umwelt gebildet worden. Zu diesen Umwelteinflüssen zählen u.a. Klima, pH-Wert und Redoxpotential [11, 20].

Hinsichtlich der noch enthaltenen Wertminerale in BT gibt es viele verschiedene Gründe für deren Verbleib. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich ihre Gewinnung aus technischen oder ökonomischen Gründen zum Zeitpunkt der Einleitung nicht rentiert hat [16]. Aus der technischen Sicht können die Stoffe bereits vor der eigentlichen flotativen Aufbereitung in die BT gelangt sein (Entschlammung) oder aufgrund von technischen Gründen nicht im Aufbereitungsprozess in

Konzentrate ausgetragen worden sein (z.B. Verwachsungen, mangelhafter Austrag durch verschiedene Flotationsparameter, fehlende Techniken). In diesem Fall könnten veränderte Aufbereitungsrouten und neue Techniken die Rückgewinnung der Rohstoffe ermöglichen. Zum anderen könnten Rohstoffe in BT verblieben sein, da sich die Gewinnung der entsprechenden Minerale zum Zeitpunkt des Abbaus nicht oder nur teilweise gelohnt hat. Dies kann sowohl an dem Preis der nötigen Technik, des Prozessbetriebs oder aber der Minerale und der globalen Nachfrage liegen. [3, 10, 11, 21]

1.3 Einführung in das Fachgebiet und Darlegung des Problems

Diese Arbeit behandelt die Ausarbeitung eines prinzipiellen Aufbereitungsverfahrens für das Bergeteichmaterial (BTM) des Bollrichs (BO) in Goslar. Unter Aufbereitung versteht man das Vorbereiten von Stoffen für den weiteren Einsatz, im Falle der Erzverarbeitung in der Regel das Herstellen von Konzentraten für anschließende metallurgische Operationen zur Metallgewinnung [22]. Im Kontext dieser Arbeit bedeutet dies konkret die nachhaltige Gewinnung von weiterverarbeitbaren Konzentraten aus dem BTM des BO. Der Nachhaltigkeitsaspekt bezieht sich dabei vor allem auf die wiederum anfallenden neuen Aufbereitungsrückstände. Andere Dimensionen wie etwa der ökologische Fußabdruck, die Energieeffizienz oder der Wasserverbrauch werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet, da hierzu eine Vielzahl von Aspekten betrachtet werden müssten und ein vollständiges Abbaukonzept inklusive Nachnutzung vorliegen müsste.

Abbildung 2 illustriert die in dieser Arbeit angewendeten Techniken sowie das Untersuchungsobjekt im Kontext des vereinfachten generellen Ablaufschemas in der Metallgewinnung nach Gupta [23].

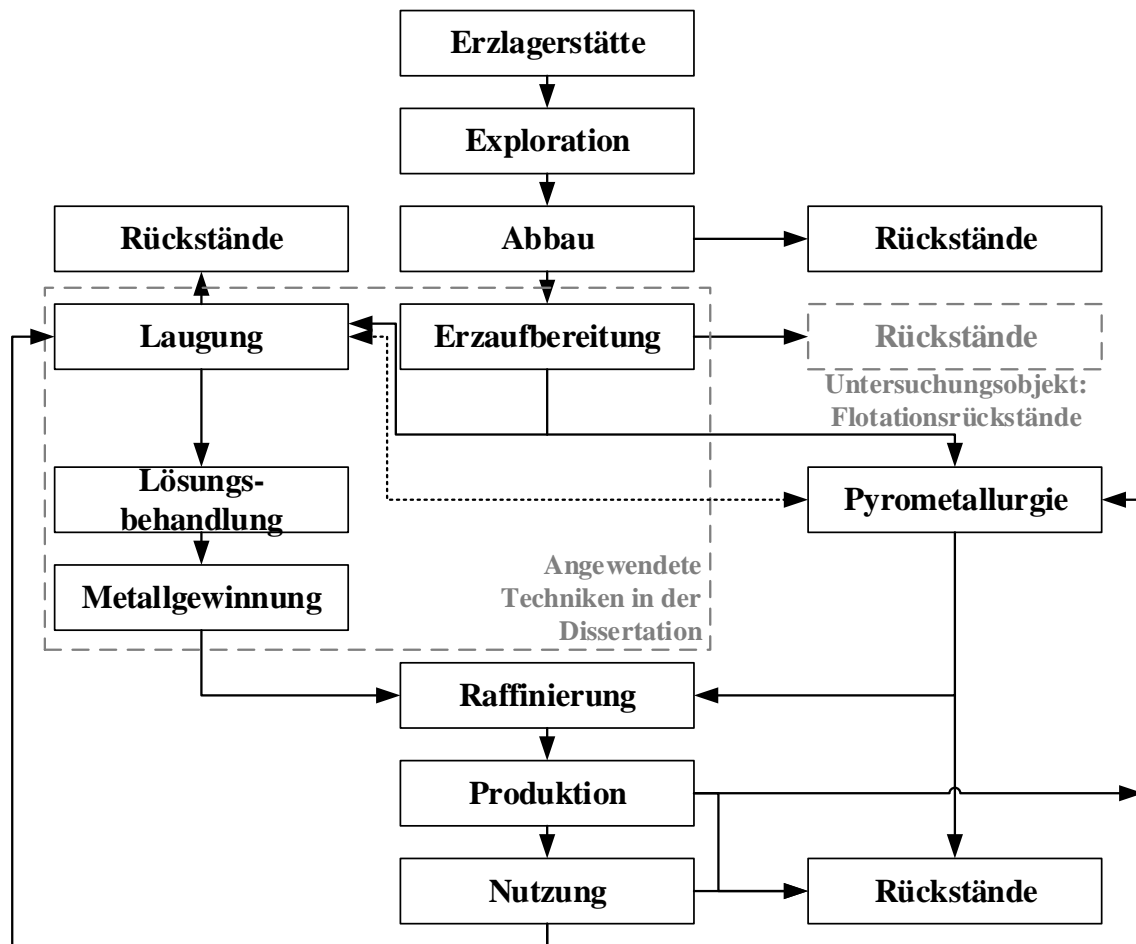


Abbildung 2: Schwerpunkte der Dissertation (grau umrandet) innerhalb des vereinfachten generellen Ablaufschemas in der Metallgewinnung. Eigene Darstellung in Anlehnung an Gupta [23]

Die vorliegende Dissertationsschrift zielt, auf Grundlage von Literaturrecherchen und erarbeiteten Aufbereitungszielen (Kapitel 2 - 4), auf die experimentellen Erprobung verschiedener Aufbereitungsmöglichkeiten (Kapitel 6 - 10) für das BTM des BT BO ab. Ein Fokus wird hierbei auf das Modifizieren und Verschalten von klassischen Aufbereitungsmethoden gelegt, die die Trennung von Feststoffen durch das Ausnutzen physikalischer und/oder chemischer Eigenschaften (Dichte, Leitfähigkeit, Größe, Oberflächeneigenschaften etc.) ermöglichen [22].

Die metallurgische Verarbeitung (Hydro- oder Pyrometallurgie) der erzeugten Konzentrate kann entweder direkt oder nach einer weiteren Aufbereitung erfolgen. Einer der typischen Schritte nach der Flotation ist die Laugung der gewonnenen Konzentrate, um anschließend die Wertstoffe im wässrigen Medium zu trennen [23]. Diese Operation Units fallen in den Bereich der Hydrometallurgie oder hydrometallurgischen Aufbereitung. Angesichts des vorliegenden BTM ist die Hydrometallurgie im Vergleich zur Pyrometallurgie vermutlich besser geeignet bzw. eine hydrometallurgische Aufbereitung nötig, da sie hinsichtlich der niedrigen Wertstoffgehalte und komplexe Matrix einfacher angepasst werden kann.

Zu den Hauptproblemen der Aufbereitung von Flotationsrückständen gehört, dass dieses Material bereits eine Aufbereitung durchlaufen hat. Hieraus ergeben sich mehrere potenzielle Herausforderungen wie etwa ein niedriger Wertstoffgehalt sowie Wertstoffe in schwer zu separierenden Phasen/Mineralen (Ursache des Zurückbleibens), Kontaminationen, möglicherweise verbliebene Chemikalienrückstände, Alteration und kleine Partikel. Diese Herausforderungen müssen bei dem BTM untersucht und die Aufbereitungsschritte gegebenenfalls modifiziert werden. Durch den tendenziell niedrigeren Wertstoffgehalt lässt sich erwarten, dass die erreichbaren Konzentrate nach der mechanischen Aufbereitung noch nicht direkt in bestehende industrielle Prozesse eingeleitet werden können und, im Vergleich zur Aufbereitung von entsprechenden Erzen, zusätzliche Aufbereitungsschritte entwickelt werden müssen. Dies gilt insbesondere für enthaltene Spurenmetalle, deren Gewinnung unter Umständen in der vorherigen Aufbereitung noch keine Rolle gespielt hat. Weiterhin sollte die erarbeitete Lösung möglichst nachhaltig sein. [9–11, 17, 24, 25]

1.4 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit insgesamt ist die Entwicklung eines möglichen Aufbereitungskonzeptes für das BTM des BO. Hierzu werden im ersten Teil der BT BO bzw. das BTM charakterisiert und auf Basis der Aufbereitungsmotivationen Aufbereitungsziele definiert sowie ein allgemeiner Ansatz ausgearbeitet. Bei der Verfahrensentwicklung wird aufgrund der hohen Komplexität und Interdependenz kein kompletter, optimierter Prozess anvisiert, stattdessen, soll ein grobes Verfahrensfließbild entwickelt und diskutiert werden.

Eingeordnet in den größeren Kontext sollen anhand des Beispiels des BT Bollrich Erfahrungen in der WA von BTM allgemein gesammelt werden. Die identifizierten Probleme, Ansätze, Erwägungen und (technischen) Lösungen können einen Beitrag zu dem Umgang mit BT im Allgemeinen leisten.

1.5 Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie in Abbildung 3 dargestellt.

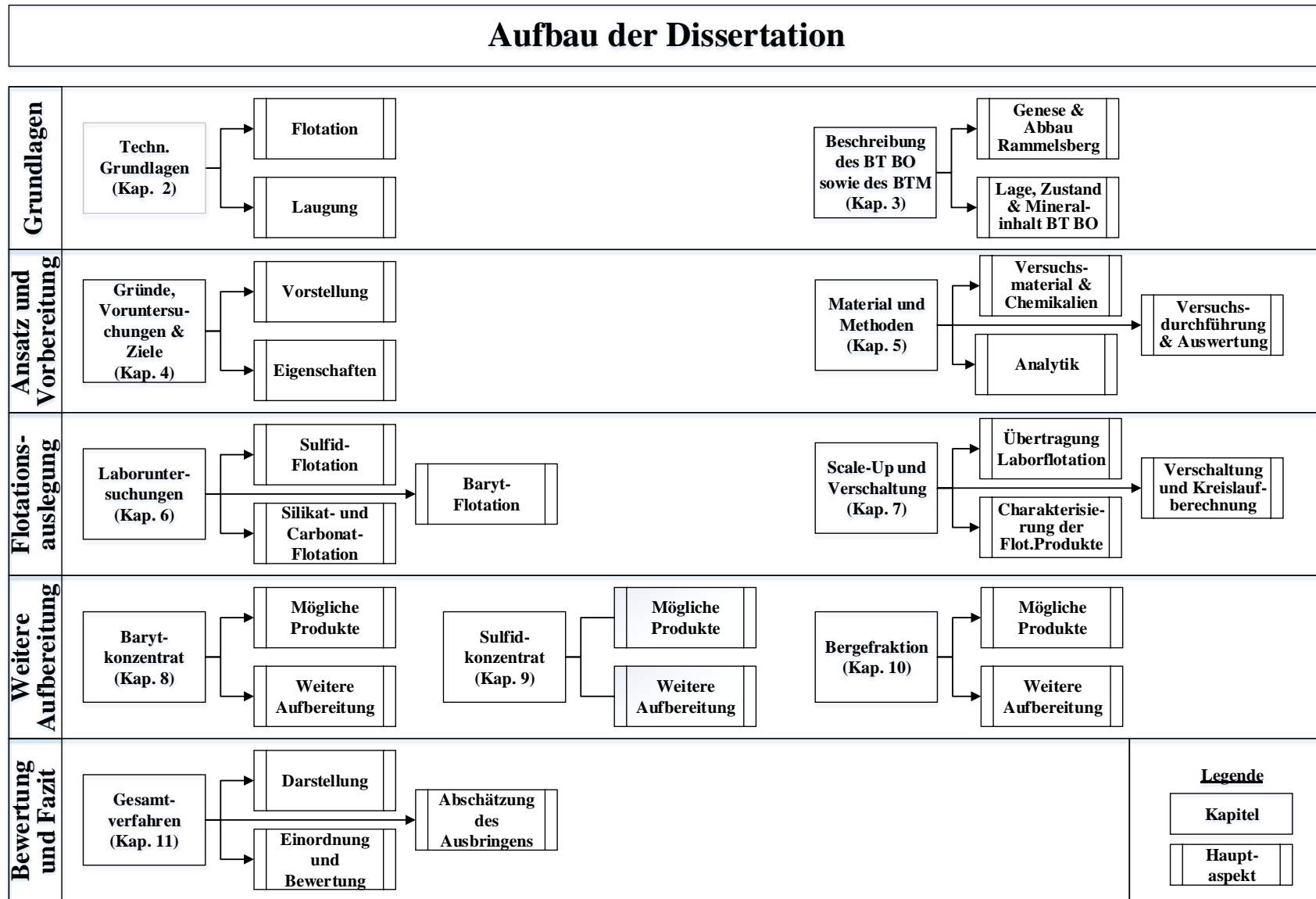


Abbildung 3 Aufbau der Dissertation

Zunächst werden in dieser Arbeit die wesentlichen Grundlagen dargestellt. Hierzu zählen eine Beschreibung ausgewählter technischer Grundlagen (Kapitel 2) sowie die Charakterisierung des vorliegenden BTM hinsichtlich Herkunft, Status und Zusammensetzung (Kapitel 3).

Aufbauend darauf folgt eine Zusammenfassung der allgemeinen Motivation zu WA von BT, der relevanten Vorarbeiten sowie der eigenen Voruntersuchungen. Schlussendlich wird daraus der Ansatz zur WA des BTM aus dem BT BO abgeleitet, welcher der restlichen Arbeit zu Grunde liegt (Kapitel 4). Auf diese allgemeine Diskussion folgen die wesentlichen Informationen für die durchgeführten Versuche (Kapitel 5), welche zum experimentellen Teil der Arbeit überleiten.

Die Experimente umfassen die Flotationsprozessentwicklung im Labormaßstab für die einzelnen identifizierten Zielfractionen (Kapitel 6), und eine Verschaltung der zuvor entwickelten Flotationen (Kapitel 7). Da die Flotation allein nicht zur Erzeugung final marktfähiger Konzentrate führt, werden weiterhin Versuche zur Verwertung der einzelnen Fractionen beschrieben (Kapitel 8 - 9.4).

Abschließend wird der entwickelte Verfahrensansatz zusammengefasst und bewertet sowie ein Ausblick gegeben (Kapitel 11). Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung, den Literaturangaben sowie der Darstellung der Versuchsergebnisse.

2 Darstellung ausgewählter Grundlagen für das Verständnis der technischen Prozessentwicklung

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Die Flotation ist die wichtigste Verfahrenstechnik zur Sortierung von feinkörnigen mineralischen Rohstoffen. Die Laugung ermöglicht nach einer Aufkonzentration durch Flotation das (selektive) Lösen von Wert- oder Störstoffen und damit eine weitere nasschemische An- bzw. Abreicherung. In der Literatur finden sich einige Beispiele für die Entwicklung von Bergeteichwiederaufbereitungsprozessen auf Basis von Flotation und Laugung. Die extreme Feinheit des Materials aus dem BT Bollrich stellt die flotative Aufbereitung durch verschiedene Effekte vor große Herausforderungen. In den vergangenen Jahrzehnten wurden einige neue Flotationschemikalien sowie -techniken eingeführt, die noch nicht auf das BTM des BO angewendet worden sind aber erfolversprechende Ansätze bieten.

In diesem Kapitel sollen nach der Darlegung der Grundvoraussetzungen und der Herleitung der Prozessziele einige wichtige technische Grundlagen sowie Anwendungsfälle im Bereich der WA von BTM dargestellt werden. Der Fokus liegt bei den technischen Grundlagen auf jenen Aspekten, die bei dem Material besondere Herausforderungen darstellen, als Hintergrund relevant sind oder im Vergleich zur früheren Aufbereitung am Rammelsberg neue technische Möglichkeiten eröffnen.

Zunächst wird in 2.1 die Flotation adressiert, bevor dann in 2.2 auf einige Aspekte der Laugung eingegangen wird.

2.1 Flotation

Die Flotation ist die am weitesten verbreitete und flexibelste Sortiertechnik in der Aufbereitung von mineralischen Rohstoffen. Darüber hinaus wird sie inzwischen auch in anderen Anwendungsgebieten wie etwa der Aufbereitung von Abwässern und Altpapier eingesetzt. In einer Vielzahl an Fachbüchern wird ein ausführlicherer Einblick gegeben [19, 22, 26, 27].

An dieser Stelle sollen die Grundlagen der Flotation umrissen, sowie einige für das Verständnis der weiteren Arbeit wichtige Aspekte der Flotation näher beleuchtet werden. So werden im Abschnitt 2.1.1 kurz die für die Arbeit wesentlichen Grundlagen der Flotation eingeführt und definiert. Abschnitt 2.1.2 stellt im Vergleich zur früheren Aufbereitung am Rammelsberg neue Chemikalien und relevante Innovationen vor. Abschnitt 2.1.3 fasst Literaturbeispiele für die WA von BT zusammen. Einige wichtige Einflussgrößen bei der entwickelten Flotation, wie die sehr geringe Partikelgröße sowie der

mögliche Einfluss durch die Lagerung im Bergeteich, werden in den Abschnitten 2.1.4 und 2.1.5 adressiert.

2.1.1 Wesentliche Grundlagen

Die Flotation nutzt natürliche und künstlich erzeugte Unterschiede der Oberflächenbenetzbarkeit von den zu trennenden Mineralphasen aus. Gut benetzbare Feststoffe nennt man hydrophil, schlecht benetzbare hydrophob. Letztere können in belüfteten Suspensionen Heterokoagulate mit Luftblasen bilden. Besitzen die resultierenden Heterokoagulate eine geringere Dichte als das Umgebungsfluid, so steigen sie zur Oberfläche auf und können dort abgetrennt werden. Dieser Effekt wird in der Flotation technisch umgesetzt und ausgenutzt [28].

Zahlreiche chemische und physikalische Parameter haben einen Einfluss auf die Flotation. Die chemischen zielen vor allem, aber nicht ausschließlich, auf die selektive Benetzbarkeitsbeeinflussung der verschiedenen Mineralphasen ab. Die physikalischen umfassen den Aufschlussgrad, die Partikelgröße, die Blasengröße, den Luftdurchsatz, die Oberflächenladung, die Vermischung sowie Kollision und vieles mehr [19].

Die Flotation wird in Flotationsapparaten durchgeführt, von denen die Rührwerksflotation am weitesten verbreitet ist [19]. Es existieren weitere Typen von Flotationszellen, die jeweils eigene Vor- und Nachteile bieten (siehe z.B. [19, 22, 26, 27] oder 2.1.2). Eine Rührwerkszelle ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt, um die technische Umsetzung des Flotationsprinzips zu illustrieren.

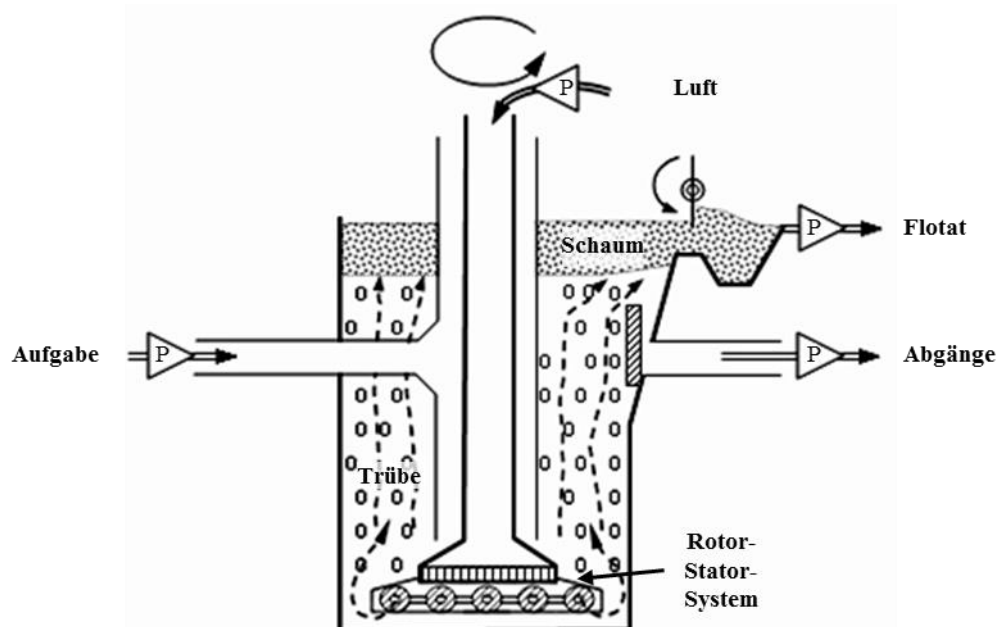


Abbildung 4: Funktionsprinzip eines mechanischen Flotationsapparats geändert (PD) nach Therembaal [29]

In den Rührwerksflotationszellen wird die Flotationssuspension (auch Trübe genannt) und die zugeführte Luft in einem Rührer zur Erzwingung des Dreiphasenkontaktes intensiv vermischt.

Hydrophobisierte Partikel haften an den Luftblasen und steigen nach oben auf, wo sie als Schaum abgezogen werden können. Dabei wird das Schaumprodukt als Flotat und der Rückstand beziehungsweise die Abgänge als Unflotat bezeichnet. Bei einer direkten Flotation wird die Zielfraktion in das Konzentrat flотиert, das Unflotat verbleibt in der Trübe und gelangt in den Rückstand, welcher als Berge bezeichnet wird. Bei der inversen Flotation, welche aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter aufgegriffen wird, verbleibt die Zielfraktion in der Trübe und die unerwünschten Stoffe werden flотиert. Folglich stellt das Unflotat das Konzentrat dar. Im Kontext dieser Arbeit ist immer das Unflotat gemeint, wenn ein Stoffstrom als Berge oder Rückstände bezeichnet werden. Abbildung 5 erklärt eine der gängigsten Verschaltungsarten der direkten Flotation und illustriert einige wichtige Bezeichnungen. [22]

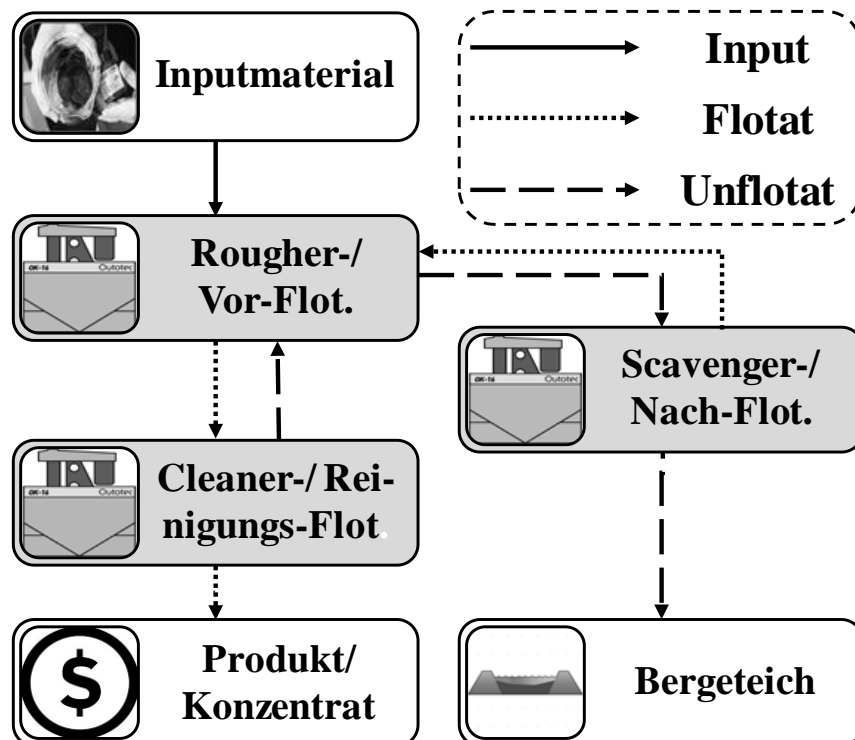


Abbildung 5: Flotationsverschaltungen in der direkten Flotation

In der Flotation spricht man in der Regel von Rougher-/oder Vor-Flotationen, wenn der Zielstoff grob abgetrennt wird. Diese Stufe ist häufig auf Durchsatz optimiert. In der Cleaner-/Reinigungs-Flotation wird das Flotat erneut flотиert, um ein Konzentrat zu erhalten, wobei nun der Schwerpunkt auf die Reinigung des Flotats (Einstellung Zielgehalt) gelegt wird. In der Scavenger-Flotation sollen i.d.R. die in den Bergen der Rougher-Flotation verbliebene Wertstoffe ausgetragen und in den Flotationskreislauf zurückgeführt werden, bevor die resultierenden Berge abgelagert werden. Die Scavenger-Flotation wird häufig auf die Wertstoffausbeute optimiert. Reale Flotationsprozesse sind in der Regel deutlich komplexer (siehe z.B. 3.2), da häufig mehrere Zielphasen vorhanden sind, die hier genannten Flotationsgrundschrirte wiederum in eine Reihe von Flotationsstufen unterteilt und diese unterschiedlich miteinander verknüpft werden können.

Die Hauptmechanismen, die dazu führen können, dass Partikel in der Flotation ausgetragen werden, sind die selektive Anlagerung an Luftblasen (echte Flotation oder „true flotation“), die Suspendierung und der folgende Austrag in dem Zwickelwasser der Blasen (Mitnahme oder „entrainment“) und die Anlagerung an oder das Einklemmen zwischen hydrophobierten Partikeln (Einschluss oder „entrapment“, beides Mechanismen der scheinbaren Flotation, genannt „false flotation“, siehe 2.1.4.1). Der Hauptmechanismus, der als einziger - vor allem über den Einsatz der Flotationschemikalien - selektiv steuerbar ist, ist die true flotation, jedoch führt false flotation ebenfalls zum (unselektiven) Austrag von Material. Der hierdurch sinkenden Selektivität der Flotation kann durch mehrere Maßnahmen wie der gezielten Schaumkontrolle oder -waschung, dem mehrstufigen Flotieren oder durch das Verringern der Trübedichte begegnet werden. Durch das Funktionsprinzip der Flotation ist immer ein verfahrenstechnischer Kompromiss zwischen den Zieldimensionen Selektivität (bzw. Zielstoffgehalt) und Ausbringen nötig. [19]

Die echte Flotation lässt sich nach Yarar und Richter [27] in die drei Subprozesse (a) Kollision von Partikel und Blase, (b) dem Haften der Partikel an einer Blase (Hydrophobizität) und (c) der Stabilität der aufschwimmenden Aggregate mit jeweils berechenbaren beziehungsweise abschätzbaren Wahrscheinlichkeiten unterteilen. Während die Kollision vornehmlich, aber nicht ausschließlich, von technischen Parametern wie der Verweilzeit, dem Luftdurchsatz, dem Blasen- und Partikeldurchmesser, der Trübedichte, der eingetragenen Turbulenz usw. abhängt, werden die anderen beiden Subprozesse maßgeblich durch den Einsatz von verschiedenen Flotationschemikalien beeinflusst [22, 27, 30]:

- Sammler zur selektiven Hydrophobierung von Mineraloberflächen,
- Schäumer zur Beeinflussung der Blasengröße und -stabilität und
- Regler zur Beeinflussung des Effektes des Sammlers und sonstigen Konditionierung (z.B. Dispergieren und pH-Wert).

In der Theorie wird die Flotierbarkeit häufig durch die Betrachtung der resultierenden Oberflächenspannung zwischen den einzelnen Phasen als Indikator für die Benetzbarkeit erklärt. Abbildung 6 zeigt einen schematischen Dreiphasenkontakt und die resultierenden Oberflächenspannungen (γ) zwischen den einzelnen Phasen (Feststoff [FS], Wasser [W], Luft [A]).

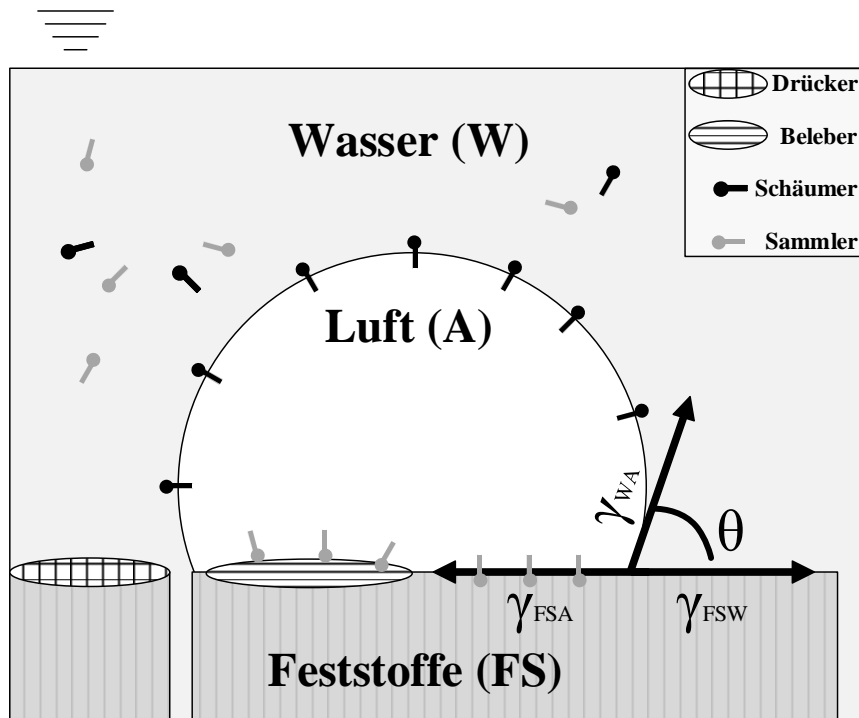


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung beim Dreiphasenkontakt inklusive Drücker, Beleber, Schäumer und Sammler. Eigene Darstellung

Die resultierenden Oberflächenspannungen des Dreiphasenkontakts sind Produkte komplexer Wechselwirkungen und Interaktionen und können in vereinfachten Systemen mit einem Tensiometer gemessen werden. Der Randwinkel (θ) ist zentral in der Beschreibung der Benetzbarkeit und kann durch optische Verfahren ermittelt werden. Ab $\theta > 10^\circ$ können Feststoff-Luft-Agglomerate erzeugt werden, jedoch wird für die technisch nutzbare Flotation in Abhängigkeit von der Partikelgröße ein Randwinkel von mindestens 40 bis 75 ° benötigt [27, 31]. Die Benetzbarkeit wird oft auch nach der Methode nach Zisman bestimmt und dann als kritische Oberflächenspannung ausgedrückt. Die kritische Oberflächenspannung gibt an, bei welcher erzeugten äußeren Oberflächenspannung eine Flüssigkeit einen Festkörper gerade vollständig benetzt ($\cos[\theta] := \cos[0] = 1$) und häufig als die freie Oberflächenenergie des Feststoffs bezeichnet [32, 33].

Durch den Einsatz der oben genannten Flotationsschemikalien werden die Oberflächenspannungen des Dreiphasenkontakts und damit θ beeinflusst. Der Schäumer (aber auch Sammler mit schäumenden Eigenschaften) übt einen starken Einfluss auf die Grenzflächenspannung zwischen Luft und Wasser aus, um kleinere Blasen (bzw. größere Grenzflächen zwischen Luft und Wasser) zu erreichen. Die typische Position der Schäumer ist in der Abbildung 6 schwarz eingezeichnet. Der Sammler, hellgrau, hydrophobiert die Feststoffe selektiv und befindet sich daher im Flotationsfall an der Grenze zwischen Feststoff und Luft. Die Hydrophobierung kann durch weitere Flotationsschemikalien selektiv befördert (Beleber, querstreifen) oder verhindert (Drücker, kariert) werden. [19, 30]

An der Grenzfläche Mineral/Wasser finden für die Flotation mehrere besonders wichtige und charakteristische Vorgänge statt. Um die Feststoffphase bildet sich eine Hydrathülle (Hydratation) aus Wasser und Ionen mit einer Schichtdicke von 0,05 bis 0,2 μm mit einer erhöhten Strukturiertheit

gegenüber dem Volumenwasser [22, 26, 34]. Diese erhöhte Strukturiertheit zeigt sich durch eine bewegungsarme Ausrichtung der Ionen und Wassermoleküle (typische Dipol-Moleküle) nahe der Feststoffe, im Kontrast zu den ungerichteten mobilen Wassermolekülen in einigem Abstand zur Feststoffoberfläche. Die Schicht ist wesentlich für die Adsorption von Reagenzien oder Ionen an die Partikeloberfläche und beeinflusst damit den Effekt der eingesetzten Chemikalien. Dies gilt prinzipiell für die Chemisorption genauso wie für die Physisorption, wobei bei letzteren der Effekt durch den großen Einfluss der Oberflächenladung bei physikalischen Reaktionen deutlich stärker ist [22, 26, 34]. Das Phänomen der (Ionen-)Schichten um Feststoffe in Wasser wird als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet und wird in Abbildung 7 vereinfacht illustriert. Das Potential ist abhängig von der Distanz zur Partikeloberfläche und nimmt in der Regel mit zunehmender Entfernung ab. Das gesamte System, bestehend aus dem Partikel und der angezogenen Ionen, ist von außen betrachtet elektrisch neutral [27].

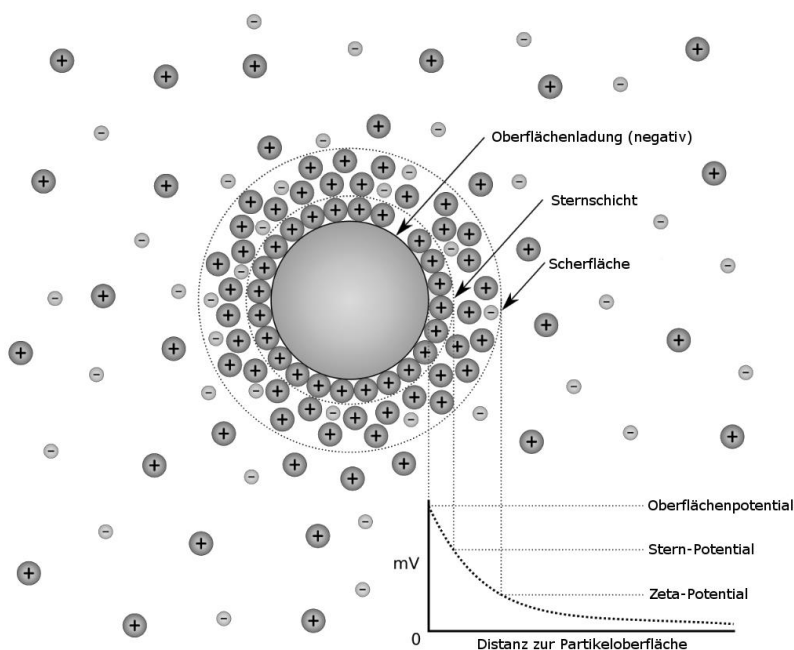


Abbildung 7: Vereinfachte Darstellung des Aufbaus einer elektrochemischen Doppelschicht sowie der Potentialänderung als Funktion der Distanz von der Partikeloberfläche. Angepasst von Wiemann [35] auf Basis von Larryisgood [36]. Cc-by-sa

Im Vergleich zur konventionellen Flotation von Mineralen liegen bei der Flotation von Bergeteichmaterial neue technische Herausforderungen vor, die sich aus den Materialcharakteristika und den Grundlagen der Flotation ergeben. Hierzu zählen insbesondere:

- Geringe Partikelgröße: Auswirkungen auf Kollisionswahrscheinlichkeit und damit Kinetik sowie höherer Anteil an false flotation (siehe 2.1.4)
- Oberflächenalteration, Ionenanlagerungen während der Lagerung: Herausforderungen bei der Sammlerauswahl und Konditionierung/Beleber- und Drückerauswahl (siehe 2.1.2 und 2.1.5)
- Anreicherung nicht-idealer Partikel im Allgemeinen : In der vorherigen Flotation gelangen vorrangig jene Zielstoffe in die Berge, die aufgrund von verschiedenen Gründen nicht-ideal für die Flotation sind. Dies kann u.a. Verwachsungen, Korngröße, Oberflächeneigenschaften oder Kristallgitter betreffen.

2.1.2 Entwicklung in der Flotation

In diesem Kapitel werden kurz neue Chemikalien und Innovationen in der Flotation vorgestellt, die bei der Aufbereitung in Bergwerk Rammelsberg noch nicht zum Einsatz kamen und somit ggf. besonderes Potenzial für die Prozessentwicklung bieten. Da am Rammelsberg aufgrund der absehbaren Schließung im Jahre 1988 nach den siebziger Jahren kaum größere Umstellungen des Aufbereitungsbetriebs umgesetzt worden sind (3.2), werden in diesem Abschnitt die wesentlichen Entwicklungen ab den Sechzigern skizziert.

Anlässlich der Jahrtausendwende und des hundertsten Jahrestags der Schaumflotation (2005) erschienen viele Veröffentlichungen, die die Entwicklung der Flotation Revue passieren ließen und die wesentlichen Meilensteine zusammenstellten [37–40]. Hierbei wurden von verschiedenen Autoren unterschiedliche Entwicklungsphasen benannt.

Im Bereich der Maschinenteknik und dem allgemeinen Betrieb können ab 1970 vorrangig neue, pneumatische Flotationssysteme (z.B. Jameson-Zelle, Flotationssäulen) sowie ein konstantes Wachstum der Flotationszellenvolumina im Betrieb konstatiert werden. Im Labor bleiben aufgrund ihrer einfachen Handhabung mechanische Flotationssysteme weiterhin vorherrschend [40–43]. Nach Nelson sind bei der Entwicklung von Flotationszellen in den letzten Jahrzehnten keine starken, disruptiven sondern langsame, inkrementelle Innovationen zu verzeichnen, wodurch sich ein Ende der weiteren Innovationsmöglichkeiten abzeichnet [41].

Weitreichende Folgen haben im Betrieb neue Analysemethoden sowie die Möglichkeiten der Digitalisierung, welche neben der weitestgehenden Automatisierung auch ein besseres Prozessmonitoring und eine bessere Modellierung von Anlagenteilen und Prozessen ermöglicht [44].

Eine wesentliche Optimierung der Flotation wurde hierbei durch adäquate Betriebsparameter (wie etwa Schaumkontrolle, Oberflächenreinigung durch Attrition oder Partikelgrößenverteilung) und die Kontrolle der eigentlichen Flotation bzw. der falschen Flotation (Entrainment/Entrapment) erreicht [19, 40, 43, 45, 46].

Nach Nagarajand und Ravishankar können die Entwicklungen der Flotations-Chemikalien grob in die Zeitabschnitte Öl-Flotation und Entwicklung der grundlegenden Schaumflotation (1860 - 1920), die Entwicklung und Etablierung der heutzutage klassischen Flotationschemikalien (1921 - 1950) und das wissenschaftlich-technisch gezielte Design von Flotationsreagenzien (1951 - heute) unterteilt werden. In einer späteren Veröffentlichung wird weiterhin ab ca. 1990 der starke Einfluss durch eine gesamtprozess- und umweltbezogene Optimierungsdimension benannt [45, 46].

Die meisten gängigen Chemikalien stammen aus der Zeit der Etablierung der Flotation (~ 1930 - 1950) sowie den letzten zwanzig Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts [46].

Treiber bei den Neuentwicklungen der letzten Jahrzehnte waren verbesserte Analysemöglichkeiten und damit ein besseres Verständnis der Prozesse, Erkenntnisse der Modellierungen sowie die ganzheitlichen Betrachtung [40, 46].

Im Bereich der Sulfid-Flotations-Sammler können eine Reihe von Hauptklassen identifiziert werden, die bis Mitte des letzten Jahrhunderts bekannt, aber bis auf die Xanthate nur teilweise angewendet wurden (siehe Abbildung 8). Diese wurden in den Jahrzehnten danach gezielt weiterentwickelt und verbessert, sodass neue Chemikaliengruppen hinzugekommen sind (siehe Abbildung 9).

Xanthate	Trithiocarbonate	Dithiocarbamate	Mercaptobenzothiazole
Dialkylxanthatformiat	Dialkyldithiophosphate	Dialkylthiono-carbamate	Thiocarbanilide

Abbildung 8: Übersicht über die wichtigsten Sulfid-Sammler-Gruppen, die vor 1950 entdeckt worden sind. Eigene Abbildung auf Basis von [46]

Alkoxy-carbonylalkyl-Thionocarbamate	Alkoxy-carbonylalkyl-Thioharnstoff	Dithiophosphinate	Allylalkyl-Thionocarbamate
Dialkyl-Thionocarbamate	Allyl-Xanthat-Ester	Alkyl Phosphonate	Monothiophosphate

Abbildung 9: Übersicht über die wichtigsten Sulfid-Sammler-Gruppen, die nach 1950 entdeckt bzw. entwickelt worden sind. Eigene Abbildung auf Basis von Nagaraj [46]

Bei der gezielten Entwicklung der Chemikalien wurden zunächst vorrangig die funktionalen Gruppen ausgetauscht oder manipuliert. Hierbei waren die wichtigsten Werkzeuge die Art, Position und Anzahl der Donator-Atome/-Gruppen und die Einführung von chelatbildenden Gruppen. In späteren Entwicklungen (z.B. Dithiophosphat/Dithiophosphinat) wurden z.B. auch zentrale Bindungsatome der funktionalen Gruppen eingefügt oder entfernt, wodurch sich zahlreiche Eigenschaften der Sammler stark änderten [46].

Die in der Praxis mit Abstand am häufigsten eingesetzte Sulfid-Sammler-Gruppe ist seit nahezu 100 Jahren die der Xanthate, welche auch in der Aufbereitung der Mine Rammelsberg zum Einsatz kam (3.2). Xanthate sind vergleichsweise kostengünstig und stark, bieten jedoch nur eine geringe Selektivität bei der Flotation von Buntmetallen (übliche Zielphasen) gegenüber dem meist ebenfalls vorhandenen Pyrit. Die zweitwichtigste Gruppe nach Nutzung sind die Dithiophosphate, die zwar schwächer und langsamer als die Xanthate sind, dafür aber eine höhere Selektivität gegenüber Eisensulfiden aufweisen. Ebenfalls in breiter Nutzung sind die Thionocarbamate, die eine noch bessere Eisenselektivität auch bei niedrigeren pH-Werten aufweisen. Als Nischenlösungen werden weiterhin Xanthatformiate, Mercaptobenzothiazole sowie Marcaptane eingesetzt (z.B. bei sauren Flotationen, teiloxidierten Phasen). Auch wenn Dithiophosphinate und Trithiocarbonate derzeit noch relativ teuer sind und wenig zum Zuge kommen, besteht von Seiten der Industrie ein großes Interesse an diesen Sammlern, da sie ein hohes Ausbringen bei hoher Selektivität aufweisen. [47, 48]

Der Fokus der Arbeit liegt bei der Sulfid-Flotation auf den hier genannten Chemikalien (siehe 4.2, 5.2, sowie 6.2).

Wichtige neue Erkenntnisse bei der Auswahl und Auslegung von Sulfid-Sammlern werden nach Jameson durch deren Kinetik (gerade bei Gleichgewichtsreaktionen oder gegenläufigen Reaktionen), Adsorptionsschichtenstärke und -anzahl und Anfälligkeit gegenüber adsorbierten Ionen bestimmt [40]. Klimpel beschrieb weiterhin die große Abhängigkeit von mineralogischen Schwankungen, dem Einfluss der Dosierung sowie der Partikelgröße und der Sammler-Schäumer-Interaktion [47]. Diese Aspekte führen aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu weit und werden daher nicht aufgegriffen.

Hinsichtlich der Modifier in der Sulfid-Flotation sind in den letzten fünfzig Jahren anorganische Verbindungen (wie etwa Kupfersulfat zur Zink-Aktivierung) die wichtigste Gattung der Chemikalien geblieben. Allerdings erleben organische Drücker (vorrangig synthetische aber auch natürliche Polymere) in den letzten zwanzig Jahren eine Renaissance, die analog zu den Sammlern durch die gezielte Beeinflussung der funktionalen Gruppen sowie ein gestiegenes Umweltbewusstsein eingeleitet worden ist [41].

Im Bereich der Nicht-Sulfid-Flotation wurden, obwohl diese massenmäßig deutlich wichtiger ist, in den letzten vierzig Jahren vergleichsweise wenige Innovationen umgesetzt. Dies liegt an dem zersplitterten Markt sowie unzähligen Zielphasen bei meist geringeren Wertinhalt als bei der Sulfid-Flotation [43].

Wichtige, relativ neue Sammler-Chemikalien sind nach Nagaraj et al. und Bulatovic Alkylphosphate, Alkylhydroxamate, Alkylaminophosphonsäuren, Sulfosuccinamate und Alkylsulfate [43, 45, 46, 49, 50]. Die beiden letzteren Gruppen spielen heutzutage eine wichtige Rolle bei der Flotation von Baryt, weswegen sie im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen werden (4.2, 5.2 und 6.2).

Bei den Modifiern lässt sich analog zu der Sulfid-Flotation festhalten, dass anorganische Chemikalien unverändert dominant sind, aber nun wieder vermehrt organische Drücker in Form von spezialisierten Polymeren getestet werden [41–43].

2.1.3 Beispiele für die Wiederaufbereitung von sulfidhaltigem Bergeteichmaterial durch Flotation

In der Literatur finden sich einige Studien, in welchen eine erneute Flotation von BTM getestet wurde. Analog zu den oben genannten besonderen Herausforderungen lassen sich verschiedene Ansätze (z.B. neue Chemikalien, besondere Konditionierung, verändertes Flotationsprinzip, neue Zielstoffe) für die Untersuchungen identifizieren. An dieser Stelle wird eine kurze Übersicht über durchgeführte Arbeiten und Ansätze gegeben. Hierbei wurden thematische Cluster gebildet, um prinzipielle Ansätze aufzuzeigen, die bei der Untersuchung zu WA von BTM getestet worden sind. Viele der hier angeführten Ansätze werden in den eigenen Versuchen (Kapitel 5) aufgegriffen.

Da abgesehen vom Mökkivaara Bergeteich [13] nur wenige konkrete Projekte im Bereich der WA von sulfidhaltigem Bergeteichmaterial in der Literatur beschrieben sind, werden im Folgenden verschiedene technische Ansätze zur Rückgewinnung von Wertstoffen aus Bergeteichen durch Flotation zusammengefasst.

Sirkeci et al. arbeiteten an der Rückgewinnung von Cobalt, Nickel und Kupfer aus einem BT der Eisenaufbereitung. Es konnte mit Xanthathen und Dithiophosphaten (neuen Chemikalien) sowie Kupfersulfat, Natriummetasilikat und Pine-Oil ein relativ hohes Ausbringen bei niedrigen Anreicherungs-faktoren (2,5 – 4) erreicht werden, allerdings sind die Gehalte in dem Flotat durch den niedrigen Gehalt im Ausgangsmaterial ebenfalls sehr niedrig (< 1,5 Co, Ni, Cu %). Die Flotationsergebnisse waren, vermutlich aufgrund von Oxidationsprozessen im BT, für neuanfällende Berge (direkt aus der Produktion) wesentlich besser als für die alten, bereits abgelagerten, [51].

Bei der Anwesenheit von oxidierten Sulfidmineralen, sogenannten Sekundärmineralen, wie z.B. Malachit, Atacamit, Cuprit die sowohl in den Oxidationszonen des Erzkörpers als auch in den BT aus

Kupfersulfiden entstehen können, werden teilweise auf Sekundärminerale spezialisierte Sammler eingesetzt. Die meisten konventionellen Sammler wurden für Kupfersulfide optimiert. Vor dem Einsatz dieser Sammler ist daher bei Sekundärmineralen häufig eine Sulfidierung der Sekundärminerale nötig [52]. An einem Kupfer-Cobalt-BT in Katanga, Demokratische Republik Kongo, versuchten Lutandula und Maloba eine Rückgewinnung mit Thiol-Sammlern und Sulfidierung mit NaSH [53]. Es konnte allerdings kein hohes Ausbringen für Kupfer (50 %) erreicht werden. Das begrenzte Ausbringen wurde damit begründet, dass die konventionelle Flotation von feinen Partikeln ($< 63 \mu\text{m}$) schlecht funktioniert und das NaSH einige kupfer- und cobalthaltige Minerale wie Malachit ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$) und Heterogenit ($\text{CoO}(\text{OH})$) drückt. Ein anderes Beispiel für alternative Sammler und Sulfidierung sind die Untersuchungen von Güven et al. [54] sowie Shujuan et al. [55], bei denen die Ergebnisse nur teilweise befriedigend waren.

Einige Arbeiten fokussieren sich auf die Parameteroptimierung und den Einsatz verbesserter Flotationstechnik. Hierbei wurden oftmals Verfahren ausgetestet, die eine bessere Verarbeitung des hohen Feinkornanteils ermöglichen. Der Feinkornanteil bewirkt eine Verschlechterung der Flotationsergebnisse durch unselektiven Fehlaustrag, niedrige Kollisionsraten und Oberflächenanlagerung.

So haben Rabatho et al. für einen Kupfer-Molybdän-BT die Gewinnung eines Kupfer-Molybdän-Konzentrats für die Rückführung in die noch aktive Aufbereitungsanlage untersucht. Hierbei wurde das Material bei $44 \mu\text{m}$ entschlämmt, sodass vermutet werden muss, dass entweder ein Großteil der Wertstoffe hierbei ausgetragen wurde oder über $44 \mu\text{m}$ vorlag (keine genauen Angaben). Vor der Flotation wurde eine mahlende Attrition zum Aufschluss des Materials und möglicher Agglomerate sowie zur Reinigung der Oberflächen durchgeführt. Sie erreichten durch eine mehrstufige und langsame Flotation (10 Minuten) mit Amyl-xanthat sowie MIBC die gesteckten Zielparameter bei dem Kupfer und Molybdängehalt. Jedoch lag dieser mit 2 bzw. 0,5 % recht niedrig und das Ausbringen von 48,6 bzw. 65,97 % erreichte auch keine befriedigenden Werte. Die Entschlammung wurde offenbar nicht in diese Berechnung miteinbezogen und führt zu weiteren Verlusten. [56]

Ein Beispiel für einen Ansatz der sowohl auf die Rückgewinnung von oxidierten Sulfiden als auch die verfahrenstechnische Kontrolle des Feinkornanteils abzielt, ist die Arbeit von Navadi Kashani und Rashchi. Sie untersuchten 2008 anhand eines Rückstandes aus der Blei-Flotation die Möglichkeit, oxidierte Zinkminerale mithilfe von Sulfidierung und dem Einsatz von Aminen als Sammler zu gewinnen. Darüber hinaus unternahmen sie aufgrund des hohen Feinkornanteils auch Versuche mit verschiedenen Dispergier- und Flockungsmitteln. Die Flockungsmittel konnten hierbei durch hohe Unselektivität kaum einen positiven Effekt erzielen. Durch das Dispergiermittel Hexametaphosphat wurde ein Ausbringen von 70 % bei 40 % Zinkgehalt erreicht. [57]

Eine weitere Möglichkeit, feinstkörnige BT durch Schaumflotation aufzubereiten, ist die Nutzung von Apparaten, die ein höheres Ausbringen im Feinstkornbereich ermöglichen. Hierzu zählen die Säulenflotation oder andere pneumatische Flotationsanlagen [22, 24, 58, 59].

Weiterhin gibt es noch Untersuchungen mit alternativen Flotationsmechanismen wie Öl-Agglomeratflotation und Elektroflotation. Diese Flotationstypen ermöglichen den Einsatz anderer sammelnder Chemikalien und sind theoretisch besonders gut für feinkörnige Inputmaterialien geeignet [19, 22]. Prinzipiell ist aufgrund der hohen Kosten die Aussicht auf eine Praxisumsetzung relativ gering. Jiangag et al. konnten für extrem feinkörniges und molybdänhaltiges BTM mit der Öl-Agglomeratflotation positive Effekte beobachten und teilweise ein gutes Ausbringen erreichen [60]. Zhou et al. untersuchten den Einsatz von Elektroflotation anhand eines Blei-Zink-BT, konnten aber kein hohes Ausbringen erreichen [61].

Bei der Anreicherung von Wertstoffen in bestimmten Partikelgrößenbereichen kann eine Klassierung des BTM vor der Flotation einen großen Einfluss haben. Dies zeigten zum Beispiel Guezenec et al. [25]. Ggf. muss bei verwachsenen Wertstoffen der Aufschluss durch eine Nachmahlung verbessert werden [37].

Prinzipiell bietet sich bei der WA von BT auch die Option, vorher in der Rohstoffgewinnung gedrückte Wertstoffe zu flotieren. Yang et al. untersuchten die Zink-Gewinnung aus Gold-Laugungsrückständen. Da Gold mit Cyanid gedrückt wird und dieses das Zink im Flotationsprozess drücken würde, lag der Fokus auf dem Zerstören der Cyanid-Verbindungen (NaClO , H_2O_2) bei gleichzeitiger Aktivierung des Zinks (CuSO_4). Dabei konnte ein Zinkausbringen von über 90 % erreicht werden. [62]

Aus Umweltsicht sinnvoll ist aufgrund der in 4.1.1 beschriebenen Umweltprobleme (z.B. wegen Säurebildung und Schadstoffmobilisierung) die Flotation zur Entfernung des Pyrits und anderer Sulfide. Dieser Flotationsansatz wird Desulphurization (etwa Entschwefelung) genannt und wurde von verschiedenen Autoren untersucht [59, 63] oder [64]. Teilweise ist das Ziel der Desulphurization neben der Schadstoffentfrachtung auch die Gewinnung von inerten Mineralfraktionen zur Nutzung als Konstruktionsmaterial [65].

Bulatovic beschreibt ein Forschungsprojekt in welchem Baryt aus sulfidreichem BTM zurückgewonnen werden sollte. Hierfür wurden die Sammler R845 (Alkylsuccinamat) und RS82 (Petoleumsulfonat, Succinamat und Alkoholsulfat) der Firma Cytec zusammen mit Natriumwasserglas und BaCl_2 als am besten geeignet beschrieben. [49]

2.1.4 Feinkorn in der Flotation

Durch den großen Einfluss von Feinkorn in der Flotation sowie dem großen Anteil im BTM BO wird dem Feinkorn an dieser Stelle ein Abschnitt gewidmet. Im Folgenden werden die Auswirkung des Feinkorns in der Flotation (true und false) beleuchtet (2.1.4.1) und verschiedene Ansätze zur Minderung des Einflusses dargestellt (2.1.4.2).

2.1.4.1 Einfluss von Feinkorn

Die Partikelgröße hat einen sehr großen Einfluss auf die Kinetik der Flotation. Sind die Partikel zu groß, ist die Adhäsion zwischen dem Feststoffpartikel und der Luftblase geringer, als die aus dem Partikelgewicht resultierende, gravitative Kraft, sodass die Luftblase ihre Fracht fallen lässt. Sind die Partikel zu klein, so sinkt durch verschiedene hydrodynamische Mechanismen die Kollisionswahrscheinlichkeit mit Luftblasen deutlich ab. Abbildung 10 illustriert, wie stark der Austrag von Feinkorn von der Flotationsdauer und der Partikelgröße abhängt.

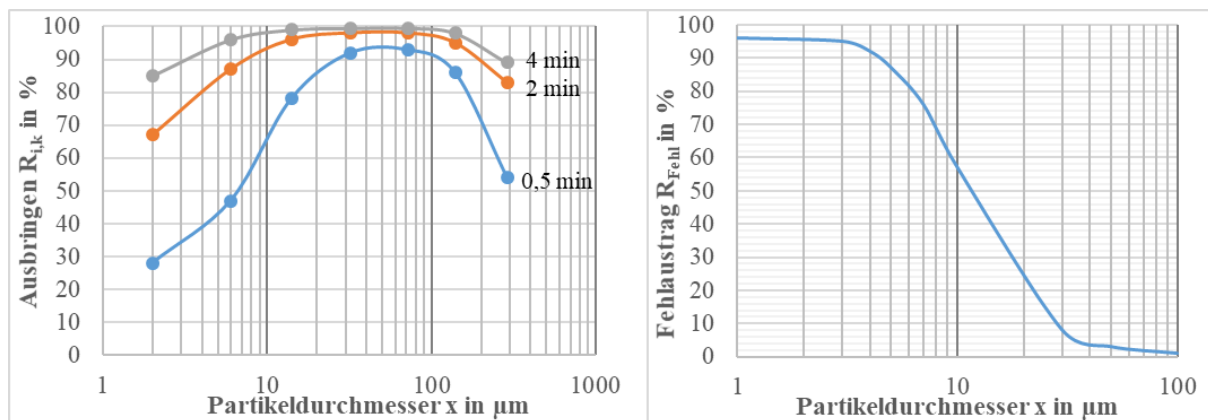


Abbildung 10: Der Einfluss der Partikelgröße auf die Flotationsrate bzw. das Ausbringen (links) sowie den Fehlaustrag (rechts). Angepasste Abbildung aus Wills [19] auf Basis von Trahar [66] sowie Johnson [67]

Das Optimum der Flotation von Mineralen (ausgenommen Kohle und Grafit) liegt zwischen ca. 30 und 150 μm , es finden sich in der Literatur aber sehr unterschiedlich Angaben. Für Partikel im Feinkornbereich ($< 30 \mu m$) und speziell im Feinstkornbereich ($< 5 \mu m$) kann die flotative Aufbereitung sehr schwierig oder durch die niedrige Kollisionsrate langwierig sein. [19, 42, 66, 68, 69]

Andererseits kommt es mit sinkenden Partikeldurchmessern vermehrt zum unselektiven Fehlaustrag von Partikeln durch false flotation, wie Abbildung 10 zeigt. Bei der false flotation können die in Abbildung 11 illustrierten fünf Hauptaustragsmechanismen Schwarmbewegung, Einschluss, Mitreißen, Aufliegen, und Schleim- bzw. Oberflächenanhaftungen (engl auch slime coating) zusammengefasst werden, die nur schwer vermieden werden können [68–71].

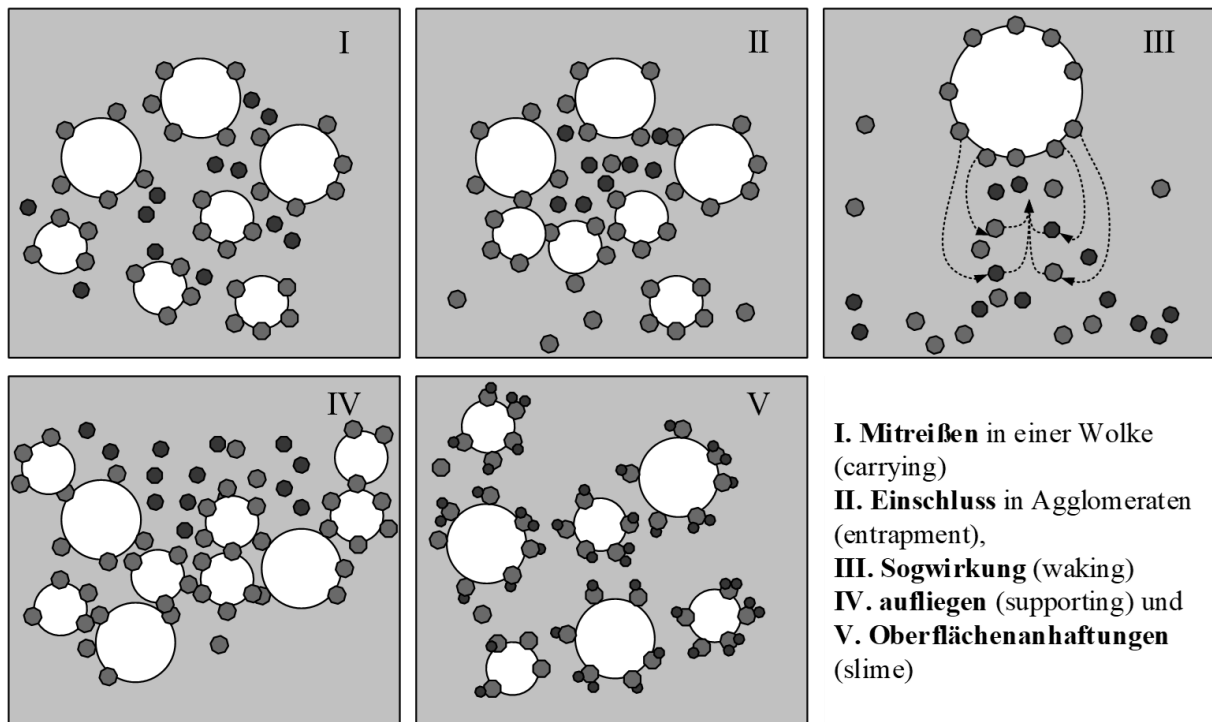


Abbildung 11: Typen des Fehlaustrags durch Mitnehmen (entrainment) und Einschluss (entrapment). Fehlkorn in schwarz, Zielkorn in dunkelgrau. Eigene Darstellung nach Michaud [71]

Weitere Probleme bei einem hohen Fein- bzw. Feinstkornanteil sind die vergleichsweise große Grenzfläche, die unselektive Sammleradsorption sowie schnellere Oxidations- und Löseprozesse und ein allgemein erhöhter Reagenzienverbrauch. Ebenso können Schlammüberzüge aus hydrophilen Feinstpartikeln die Flotation von Zielpartikeln verhindern. Auch werden unter Umständen die Viskosität der Trübe und die Stabilität des Schaums durch feine Partikel erhöht. Diese komplexe Melange aus verschiedenen möglichen Auswirkungen der feinen Partikel führt dazu, dass die genauen Abläufe und Auswirkungen in einem technischen System nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand erfasst und modelliert werden können. Abbildung 12 fasst die wichtigsten Mechanismen und Auswirkungen zusammen. [19, 22, 68, 69, 72]

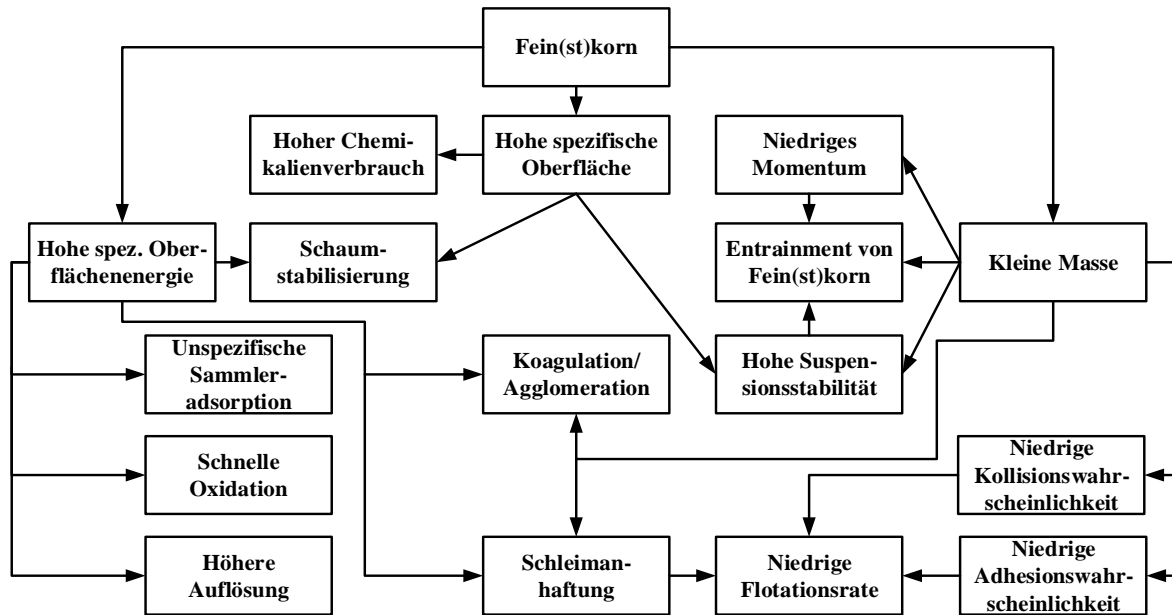


Abbildung 12: Zusammenhang zwischen verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Feinkorn in der Flotation bzw. dessen Auswirkung auf die Flotation. Abbildung auf Basis von Subrahmanyam [73] und Fuerstenau [74]

2.1.4.2 Ansätze zur Minderung der negativen Effekte

Da BTM, und gerade auch das des BT BO, in der Regel sehr feinkörnig ist, sollen hier noch einige prinzipielle Ansätze zur Fein- bzw. Feinstkornflotation genannt werden, obgleich sie im Rahmen dieser Arbeit nicht allesamt getestet werden konnten. Wie bereits beschrieben, liegt das geringe Ausbringen von Fein- und Feinstkorn in der Flotation in der Regel an einer niedrigen Kollisionswahrscheinlichkeit der Partikel mit Luftblasen, Slime Coating sowie Oxidations-, und Löseprozessen. Hinsichtlich der Selektivität und Fehlausträge lassen sich die verschiedenen Entrainmentarten (siehe Abbildung 11) sowie unspezifische Sammleradsorption und Slime Coatings nennen.

Die folgende Tabelle fasst die in der Literatur gefundenen Ansätze zur Verbesserung der Fein- bzw. Feinstkornflotation sowie Praxisbeispiele zusammen.

Tabelle 1: Prinzipielle Ansätze für eine verbesserte Flotation im Fein(st)kornbereich. Technische Umsetzungen und Umsetzungsbeispiele. Eigene Darstellung [19, 22, 22, 68, 69, 72–77]

Ansatz zur Verbesserung der Feinkornflotation	Technische Umsetzung	Beispiele
Entfernung der Slime Coatings	Chemisches oder mechanisches Dispergieren	Natronwasserglas, Attrition
Absenken der Blasendurchmesser, um die Kollisionswahrscheinlichkeit zu erhöhen	Hochturbulente Begasungseinheiten	Pneumatische Blaserzeugung
	Alternative Blaserzeugungsmechanismen	Elektroflotation, Colloidal Gas Aphrons
Verbessern der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, bzw. Vergrößern der Partikel	Flockung	Polymere oder Scherflockung
	Agglomeration	Ölbrücken, Ölagglomerationsflotation
	Trägerpartikel	Trägerflotation
Verbesserung der Partikel-Blase-Interaktion	Alternative Gase	CO ₂ , N ₂
	Alternative Blasen(-erzeugung)	Elektroflotation, Colloidal Gas Aphrons, Flüssig-Flüssig-Flotation mit Öl
Reduktion der Vermischung nach der Kontaktierung	Bessere Trennung des Mischungs- und Trennbereichs, Strömungsbrecher	Z.B. pneumatische Flotation, Säulenflotation
Waschen des Schaums zur Unterdrückung von Fehlaustrag	Berieselung der Schaumzone	Säulenflotation
Intensivere Durchmischung zur Steigerung der Kollisionswahrscheinlichkeit	Hochturbulente Mischer	Pneumatische Flotation

Die Säulenflotation hat sich in den 1980 – 1990 Jahren stark verbreitet, da sie unter anderem niedrigere Investitions- und Betriebskosten, niedrigeren Platzbedarf, bessere Steuerbarkeit, und eine, gerade bei feinkörnigem Material, bessere Trennung ermöglicht. Wie Abbildung 13 zeigt, sind diese Zellen länglich (bis zu 13 m in der Praxis) und haben eine sehr hohe Schaumschicht. Die Trübe kann entweder erhöht oder zusammen mit dem Gas im unteren Teil der Säule eingebracht werden. Die pneumatische Begasung ermöglicht ein feineres und gleichmäßigeres Blasenbild als die Rührwerksflotation. Weitere Unterschiede zur Rührwerksflotation sind, dass durch die hohe Kontaktzone und damit Verweilzeit der Luftblasen in dem Reaktorraum die Kollisionswahrscheinlichkeit von Blase und Partikel steigt. Die Trennzone ist relativ turbulenzarm, um Rückvermischungen zu vermeiden. Schließlich wird durch die hohe Schaumzone sowie Berieselung mit Waschwasser die Selektivität der Flotation verbessert, da der Fehlaustrag in den Kontaktraum zurückgespült wird. [19, 22]

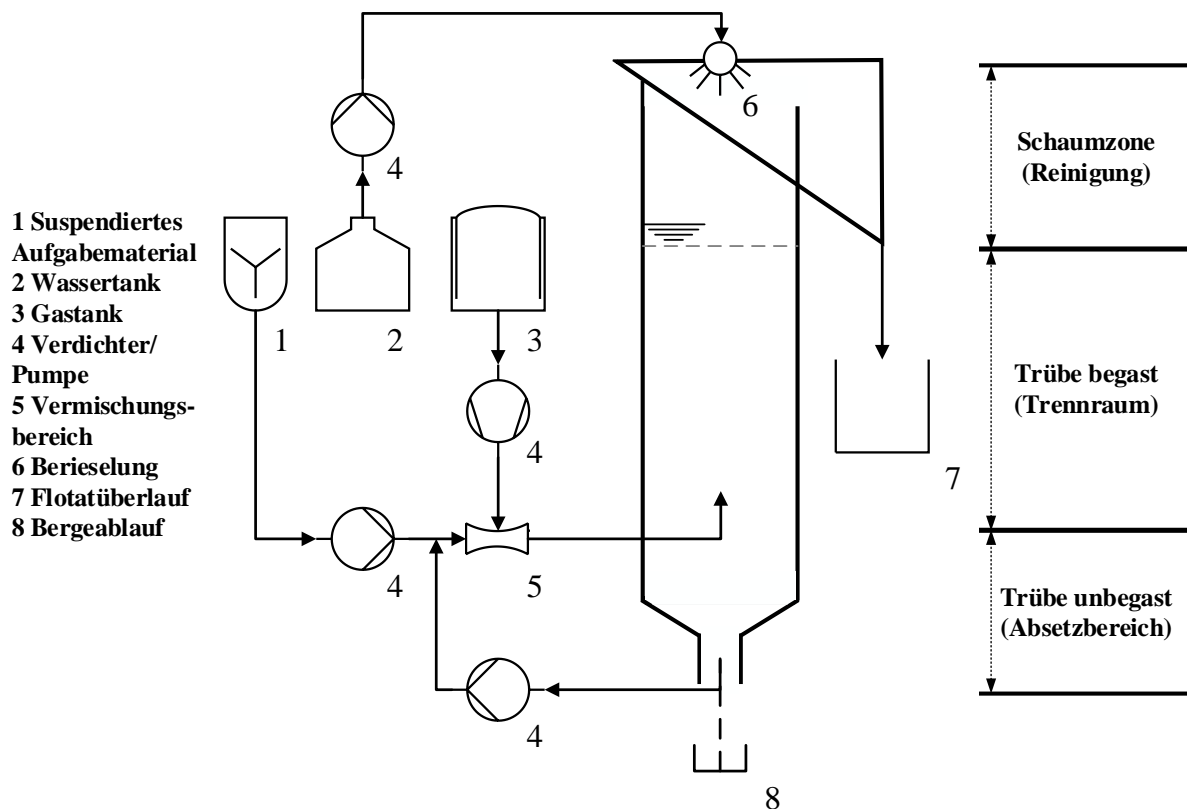


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Säulenflotation. Eigene Abbildung nach Michaud [78]

Die oben genannten Ansätze zur Fein(st)kornflotation sind größtenteils noch in der Grundlagenforschung und funktionieren nicht oder nur schlecht in der Praxis bzw. in Flotation mit vielen verschiedenen Phasen. Ausnahmen sind das Dispergieren sowie alternative Flotationszellen (v.a. Säulenflotation). Allerdings sind die pneumatische Flotationszellen für die Prozessentwicklung im Labormaßstab eher ungeeignet, da sie hohe Durchsätze benötigen und im kleinen Maßstab starke Randzoneneffekte auftreten können.

2.1.5 Wechselwirkungen der Mineralien mit der Umwelt und untereinander

Einen großen Einfluss spielt bei der Flotation von BTM die Beschaffenheit der Feststoffphase. Im Folgenden wird kurz auf Alteration, Aufschlussgrad und Chemikalienzusatz eingegangen.

Durch Verwitterung oder andere chemische sowie physikalische Prozesse können die Mineraloberflächen verändert sein. Diese Veränderungen können teilweise sogar während der Flotation stattfinden. Zu den wichtigsten Veränderungen gehört die Oxidation der Oberflächen. Zudem können die Gegenwart von anderen Reaktionsteilnehmern (z.B. adsorbierte Ionen) und das Redoxpotential den Flotationsverlauf beeinflussen. Ein Effekt kann sein, dass die Sammler nicht oder nicht wie gewünscht mit der alterierten Oberfläche interagieren [22, 53, 79]. Zur späteren Prozessentwicklung einer Flotation der Sulfide sind die Interaktionen des Pyrits mit der Umwelt als massenmäßig wichtigstem und

besonders reaktivem Mineral im BTM des BO herauszuheben. Abbildung 14 zeigt drei wesentliche Reaktionen an der Mineraloberfläche des Pyrits während der Flotation.

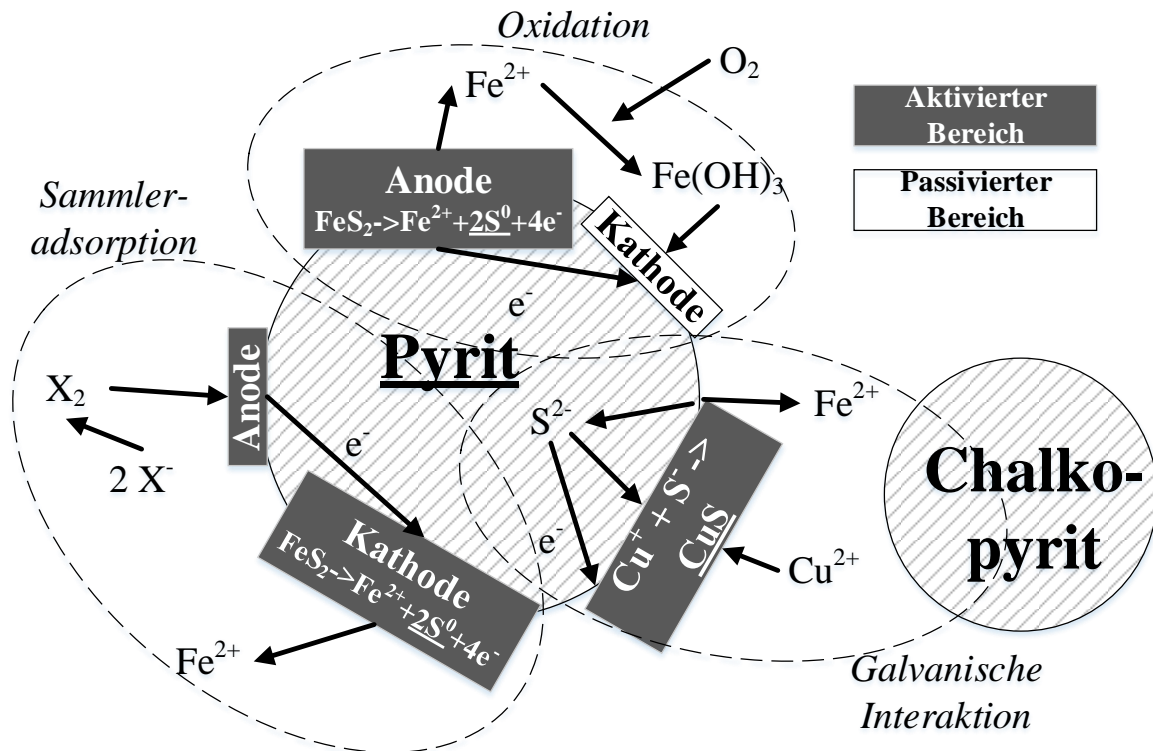


Abbildung 14 Auswahl von verschiedenen, für die Flotation wichtigen Oberflächenprozessen durch Umweltprozesse bzw. vorherige Sammlerinteraktion am Beispiel des Pyrits. Eigene Darstellung auf Basis von Mu et al. [80] und Altun et al. [81]

Die dunklen Markierungen stellen prinzipiell hydrophobierte, die hellen passivierte Bereiche dar. Neben der Hydrophobierung können in der Flotation durch einen Sammler zwei weitere wesentliche Interaktionen festgestellt werden: Oxidation und galvanische Interaktion. Bei der Oxidation wird z.B. durch gelöste Luft an der Oberfläche des Pyrits analog zu den in 4.1.1 vorgestellten Reaktionen FeS_2 zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder anderen Eisenprodukten und Schwefel umgesetzt. Während die Eisenausfällungen i.d.R. gut benetzbar sind, ist der entstehende elementare Schwefel zwar hydrophob, jedoch interagiert er weniger stark mit den spezifischen Sammlern. Auf der anderen Seite läuft eine galvanische Interaktion des Pyrits (das edelste Sulfid) mit anderen Sulfiden ab. In der Abbildung ist beispielhaft eingezeichnet, wie Pyrit aufgelöst wird und sich CuS an der Pyritoberfläche niederschlägt. CuS ist relativ gut hydrophobierbar und interagiert stark mit allen gängigen Sulfidsammlern. Prinzipiell ist diese Reaktion auch mit Blei- und Zink-Ionen möglich. Die Anwesenheit von Zinksulfid (Sphalerite) hemmt diese Reaktion jedoch in der Regel. Da das BTM lange in einem wässrigen Medium gelagert wurde, ist stark anzunehmen, dass die beschriebenen Prozesse aufgetreten sind. Während der Sauerstoffgehalt in dem Bergeteichmaterial relativ niedrig ist, muss ein starker Einfluss der galvanischen Interaktion und folgend einer Aktivierung des Pyrits angenommen werden [80–83]. Besonders stark soll die Aktivierung durch Blei- und Kupferionen nach Untersuchungen von [79] bei der Flotation mit Xanthaten sein.

Auf der anderen Seite wurde in der Flotation am Rammelsberg der Pyrit unter anderem durch Kalkmilch gedrückt und Kalkmilch auch zur Neutralisation der Bergeteichschlämme eingesetzt (siehe Kapitel 2). Eine Bildung von Eisenoxiden bzw. Eisenhydroxiden auf den Pyritoberflächen ist also ebenfalls nicht auszuschließen.

Dass die Oxidation einen Effekt auf die Flotation hat, konnte im Fall des BTM aus dem BO auch nachgewiesen werden. Abbildung 15 zeigt, dass durch das Begasen in einer Flotationszelle die Sulfide mit zunehmender Begasungsdauer schwieriger zu flotieren sind. Dieser Effekt ist bei Pyrit deutlich stärker als bei den anderen Sulfiden und vor allem der Matrix bzw. Baryt. Ebenso steigt der pH-Wert etwas an.

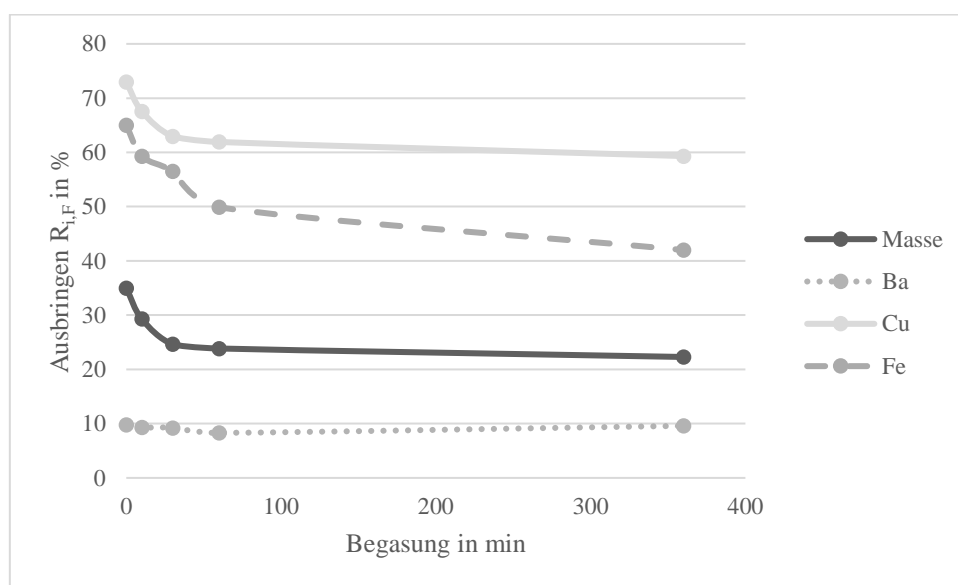


Abbildung 15: Ausbringen verschiedener Wertstoffe in Abhängigkeit von der vorherigen Begasungsdauer

2.2 Laugung

Die Laugung ist meist der erste Teilschritt eines hydrometallurgischen Prozesses (siehe Abbildung 2, Seite 7). Ziel ist es, Stoffe selektiv aus festem Material zu lösen und in eine wässrige Phase (Lauge) zu überführen. Aufgrund seiner Selektivität und großen Anpassbarkeit wird dieser Prozess mit verschiedenen Flüssigkeiten (Wasser, organischen Lösemitteln), Zusätzen (Säuren, Basen, Komplexbildnern) und Prozessparametern (pH, Temperatur, Druck, Zeit, Laugestufen, Strömungsführung) für viele verschiedene Materialien eingesetzt. Anwendungsgebiete sind Bergbau (z.B. Halden- und Konzentratlaugung, Bitumenextraktion aus Ölsand), Industrieprozesse (z.B. Platinenherstellung) und einige Alltagsaktivitäten (z.B. Kochsalz, Reinigungsmittel) [84].

Eine besondere Stellung nimmt weiterhin die biologische Laugung ein. In dieser werden verschiedene Bakterien genutzt, um die Laugung zu ermöglichen oder zu verbessern. Nach Watling können verschiedene Wirkungsweisen der Bakterien identifiziert werden. Zu diesen gehören die Herstellung

von (an-)organischen Säuren, Komplexbildnern und Chelatbildnern, die Teilnahme an Redoxreaktionen und der direkte, meist oxidierende Abbau von Mineralen [85].

Laugungen sind sehr komplex und hängen von verschiedenen Parametern wie pH-Wert, Druck, Temperatur, Art des Lösemittels, Art der Reaktanden, Oxidationspotential, und vielen anderen ab. Zusammen bestimmen sie die chemischen Potenziale, Löslichkeiten und damit auch chemischen Gleichgewichte der Prozesse [86]. Einige derselben und weitere Parameter (Aufschluss, Turbulenz, Angebot an Reaktanden) bestimmen weiterhin auch die Kinetik der (technischen) Laugung [86]. Eine ausführliche Erklärung der Zusammenhänge ist nicht Bestandteil dieser Arbeit, kann jedoch in der Fachliteratur wie etwa [23, 86, 87] gefunden werden.

In dieser Arbeit soll kurz auf den allgemeinen Lösevorgang von Sulfiden (2.2.1), einige wichtige Reagenzien (2.2.2) sowie technische Umsetzungen der Laugung (2.2.3) und Beispiele für die WA von BTM durch Laugung (2.2.4) eingegangen werden.

2.2.1 Lösevorgang von Sulfiden

Die meisten Sulfide sind an sich unlöslich in Wasser, aber nach Habashi [87] können sie durch chemische Reaktionen wie etwa mit Sauerstoff, mit Säuren oder durch elektrochemische Oxidation in Lösung gebracht werden. Drei prinzipielle Reaktionsmechanismen (chemische Oxidation, Anionenaustauschreaktion, elektrochemische Oxidation) sollen im Folgenden erklärt und anhand von Beispielreaktionen verdeutlicht werden.

Eine der wichtigsten Reaktionen, weil sie nicht nur bei der technischen, sondern auch bei natürlich vorkommenden Laugeprozessen wie der Verwitterung einen starken Einfluss hat, ist die chemische Oxidation mit Sauerstoff (oder anderen Oxidantien). Hierbei wird das Anion der Verbindung, im Falle der Sulfide der Sulfidschwefel, oxidiert. Diese Reaktion mit Sauerstoff ist in den Gleichungen (1) - (4) am Beispiel von ZnS dargestellt [87]:

Die Reaktionen



sowie

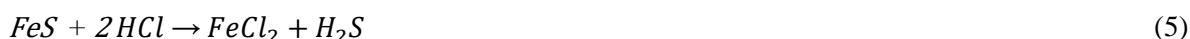


resultieren in folgender Gesamtreaktion:



Das Produkt ZnSO_4 ist im Gegensatz zur ursprünglichen Verbindung ZnS löslich. Da die chemische Oxidation (mit Luftsauerstoff) ein wesentlicher Treiber der in BT voranschreitenden Verwitterung ist, gibt Tabelle 12 eine Übersicht über verschiedenen Minerale und deren Resistenz gegenüber Oxidation. Jedoch bezieht sich diese Resistenz nur auf die chemische Oxidation nicht auf die unten in 4.1.1 dargestellte biologische Oxidation.

Ein zweiter wichtiger Effekt bei der Laugung ist die Anionenaustauschreaktion. Bei dieser wird durch den Austausch eines Ions eine lösliche Verbindung erzeugt. Eine Anionenaustauschreaktion kann z.B. beim Einsatz von Säure erreicht werden. Im Falle von Salzsäure und Pyrrhotin wäre die entsprechende Reaktion [23, 87]:



Mit den Teilreaktionen:



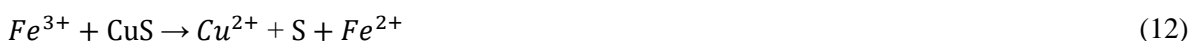
Ein dritter Laugemechanismus ist die elektrochemische Oxidation mit welcher auch sehr stabile Sulfide wie etwa CuS aufgelöst werden können. In diesen Reaktionen muss ein Oxidant (Elektronenakzeptor) wie etwa Fe^{3+} präsent sein und Elektronen wie in der Reaktion



aufnehmen können. In diesem Fall kann das CuS (Elektronendonator) über die Teilreaktion



wie folgt aufgelöst werden:



Hierbei wird der Sulfidschwefel zum elementaren Schwefel oxidiert. Die elektrochemischen Reaktionen können auch zwischen den einzelnen Sulfiden im Ausgangsmaterial auftreten. So kann Pyrit z.B. die wässrige Oxidation von Pb-, Cu- oder Zn-Sulfiden stark beschleunigen. [87]

Charakteristisch für das Auflösen von Sulfiden ist die Entstehung von verschiedenen schwefelhaltigen Produkten wie H_2S (gesundheitsgefährdend), H_2SO_4 (korrosiv, ätzend) und SO_x (gesundheitsgefährdend). Der entstehende elementare Schwefel ist brennbar sowie reizend und kann während des Prozesses die Oberflächen der aufzulösenden Partikel bedecken. Gerade beim Auflösen und dem direkt darauffolgenden Ausfällen kann unter Umständen ein hoher Säureverbrauch entstehen (siehe 4.1.1). [23, 87]

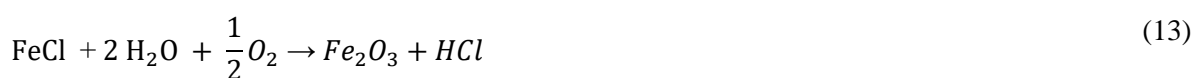
2.2.2 Gängige Reagenzien bei der Laugung von Sulfiden

Zu den eingesetzten Laugemitteln in der Erzaufbereitung gehören prinzipiell Wasser, anorganische Säuren (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HF , H_2SO_3 , Königswasser, H_2SiF_6), Basen (NaOH , NH_4OH), Salzlösungen (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , NaCN , Na_2S , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) und wässrige Chlorverbindungen (Cl_2 , HClO , NaClO). Weiterhin werden in einzelnen speziellen Fällen organische Säuren genutzt [87]. Diese Laugemittel werden in der Regel mit weiteren Chemikalien oder Stoffen zur Beeinflussung des Oxidationszustands (z.B. O_2 , H_2O_2) eingesetzt. Die Wahl der Laugemittel hängt vor allem von folgenden Aspekten ab [86, 87]:

- Löslichkeit: Große und schnelle Löslichkeit des Zielstoffes in dem Laugemittel
- Selektivität: Das ideale Lösemittel extrahiert ausschließlich den Zielstoff
- Direkte Kosten durch das Laugemittel: Niedrige Kosten durch Invest und Verbrauch für das Lösemittel
- Regenerierung: Idealerweise kann das Laugemittel regeneriert werden, wodurch Kosten gesenkt werden
- Korrosivität: Niedriger Kosten/ niedriger Aufwand durch Ansprüche an Material
- Gefahrenpotential: Niedriges Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt

Im Falle der Laugung von Sulfiden wird vor allem H_2SO_4 , teilweise aber auch HCl und schließlich vereinzelt NH_4OH eingesetzt, weswegen diese auch im Kontext dieser Arbeit vorrangig angewendet werden [23, 86]. So ist zum Beispiel die Schwefelsäure die günstigste anorganische Säure, zeigt ein gutes Ausbringen für viele Wertstoffe und ist im Vergleich zu anderen anorganischen Säuren wenig korrosiv [23, 87]. Hauptanwendung sind kupfer- und zinkoxidhaltige Erze. Weitere Anwendungsgebiete sind z.B. die Gewinnung von Titan, Seltenen Erden oder Uran. Nachteile zeigt die Schwefelsäure hinsichtlich des in den Mineralen vorkommenden Eisens, welches in Schwefelsäure zu Eisensulfat umgewandelt wird (analog zu Gleichung (4) und (5)). Dieses kann zu Wertstoffverlusten durch Co-Ausfällung und hohen Entsorgungskosten führen. Die Umwandlung in Eisenoxide wiederum ist energieintensiv und erzeugt SO_x [87].

Salzsäure hat wegen der besseren Handhabbarkeit des gelösten Eisens sowie der leichteren Säurerückgewinnung in einigen Anwendungen die Schwefelsäure verdrängt. Dies liegt daran, dass das Eisenchlorid nach der Gleichung



relativ gut zu Eisenoxid und regenerierter Salzsäure zersetzt werden kann [87].

Durch die im Vergleich zu SO_4^- -Ionen wesentlich reaktiveren Cl^- -Ionen hat die Salzsäure häufig ein leicht höheres Ausbringen als die Schwefelsäure, ist aber auch deutlich korrosiver. Weiterhin können die Chlorid-Ionen ebenfalls Halogenkomplexe mit den Metallionen bilden, die über die genannten Reaktionsgleichungen hinaus die Löslichkeit und den Laugungserfolg maßgeblich verbessern können [87, 88].

Aufgrund einer geringeren Lösung von Nebengestein ist die Ammoniaklaugung oftmals deutlich selektiver als Laugungen mit Säuren. Besonders wichtig ist dieser Vorteil bei Gesteinen wie Carbonaten, die sich leicht in Säure auflösen und so zu einem hohen Säureverbrauch führen. Weiterhin lässt sich Ammoniak vergleichsweise gut regenerieren. Nachteilig ist, dass Ammoniak teurer als die oben genannten Varianten ist und die Komplexe teilweise sehr stabil sind und daher Schwierigkeiten in der Metallgewinnung verursachen können. Da Ammoniak ein giftiges, wasserlösliches Gas ist, stellt der Umgang mit Ammoniak eigene Anforderungen. Ammoniak wird zum Beispiel zur Gewinnung von Kupfer, Cobalt und Nickel aus Erz genutzt. Die Laugung mit Ammoniak erfolgt über die Bildung von Amin-Komplexen. In Tabelle 2 werden einige wichtige Komplexe und deren Stabilitätskonstanten zusammengefasst. [23, 87]

Tabelle 2: Stabilitätskonstanten K_B einiger Aminokomplexe in Wasser und bei Raumtemperatur. Fettgedruckte Elemente auch potenzielle Zielelemente im BT BO. Übernommen von [88]

Komplex	Log K_B
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5,5
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7,1
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7,1
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	8,7
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	9,6
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	10,8
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	13,3
$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	19,3
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	35,1

2.2.3 Technische Umsetzung der Laugung

Die Laugung lässt sich grob in die zwei Unterbereiche Laugung mit und ohne Druck einteilen. Bei der drucklosen oder atmosphärischen Laugung gibt es aufgrund von wirtschaftlichen Gründen verschiedene Durchführungsmethoden, die sich grob hinsichtlich der Partikelgröße und dem Erzgehalt des Einsatzmaterials in die Laugung unterteilen lassen, wie Abbildung 16 zeigt.

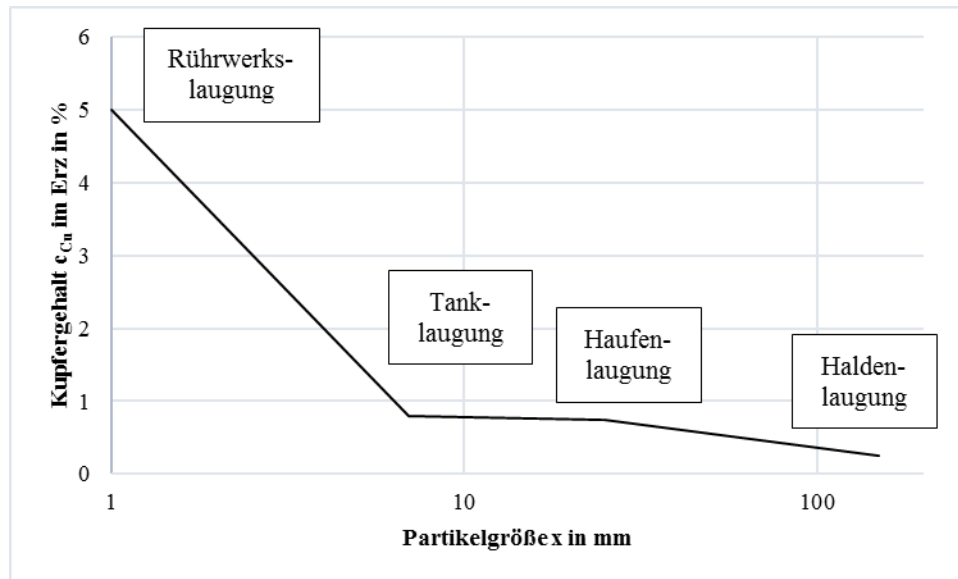


Abbildung 16: Anwendung verschiedener Laugungsmethoden in Abhängigkeit von Kupfergehalt und Partikelgröße des Einsatzmaterials. Eigene Abbildung nach Schlesinger [89]

So wird Agitated Leaching (Rührwerkslaugung) vor allem für vorkonzentriertes Erz und relativ kleine Partikelgrößen (beim Albion-Prozess Mahlung der Zinkkonzentrate auf $d_{80} = 10 \mu\text{m}$) eingesetzt [89, 90]. In der Regel wird die Laugung zwangsbelüftet [23]. Vat Leaching (Tank Laugung), Heap Leaching (Haufenlaugung), und Dump Leaching (Haldenlaugung) werden bei niedrigen Erzgehalten und relativ großen Partikeldurchmessern eingesetzt. Bei diesen drei Methoden wird nicht das Material durch Rühren in einem Fluid suspendiert sondern das Fluid bewegt sich durch den Feststoff [86]. Zentrale Parameter sind hierbei der Durchfluss der Flüssigkeit (stark abhängig von der Partikelgröße) sowie eine ggf. unterstützte Belüftung [86]. Die großen Partikel, die sich ausbilden, flachen Konzentrationsgradienten und die niedrige Turbulenz führen dazu, dass diese Laugungen mit steigenden Partikelgrößen immer länger dauern. So können Haldenlaugungen Jahrzehnte dauern [86].

Die Drucklaugung ist eine wichtige Möglichkeit zum Aufschluss von wertstoffreichen oder sehr stabilen Erzen. Der Druck führt zu höheren erreichbaren Löslichkeiten von gasförmigen Reagenzien (wie etwa O_2 oder NH_3 bei der Ammoniaklaugung) sowie Temperaturen, welche die Reaktionsrate und Löslichkeit der meisten Verbindungen in Säure stark steigen lassen. Durch die höheren Reaktionsraten der teilweise gefährlichen Substanzen (brandförderndes O_2 , ätzende Säure) sowie den herrschenden Überdruck müssen die Reaktionen in speziellen Reaktoren, sogenannten Autoklaven, durchgeführt werden. Ebenso lassen sich bestimmte Laugungs-/Fällungsbedingungen nur bei erhöhten Temperaturen und Drücken, d.h. in Autoklaven, erreichen. Ein Beispiel ist die Hämatitfällung zur Eisenentfernung aus sauren Medien bei ca. 200°C . Aufgrund der hohen Investitions- und Betriebskosten lohnt sich die in gerührten Autoklaven durchgeführte Drucklaugung nur bei sehr werthaltigen Konzentraten. [23, 87, 91]

2.2.4 Beispiele für die Wiederaufbereitung durch Laugung

Vor dem Hintergrund der bereits beschriebenen möglichen Auflösung von sulfidischem Material (siehe 4.1.1) liegt es nahe, diese für die Aufbereitung von BT zu nutzen. In der Literatur finden sich daher einige Beispiele für die Untersuchung der Laugung von BTM. Es lassen sich für sulfidisches BTM dabei auch einige Haupttrends feststellen. Zum einen fokussieren viele Autoren die Laugung von im Erzkörper vorhandenen oder bei der Ablagerung entstandenen Sekundärmineralien, da sich diese in der Regel leichter auflösen lassen. So untersuchten Antonijevic et al. in ihrer Veröffentlichung die Laugung von Kupfer und Eisen aus den BT einer Kupfermine in Osteuropa ($\sim 0,2\%$ Cu) in Abhängigkeit von dem pH-Wert, Rührerdrehzahl, Trübedichte, Partikelgröße und der Konzentration von dreiwertigen Eisen-Ionen. Es konnten so bis zu 70 % des Kupfers gelöst werden [92].

Die meisten Laugungen werden im schwefelsauren, atmosphärischen Milieu durchgeführt, da Schwefelsäure günstig und -z.B. durch nahegelegene metallurgische Betriebe mit einer Erzhöchst- als Nebenprodukt gut verfügbar ist [23, 92, 93]. Als Beispiele seien Antonijevic et al. [92] und Mbaya et al. [94] genannt. Letztere nutzen eine atmosphärische Laugung mit Schwefelsäure, um Nickel und Kupfer zu gewinnen. Durch den zusätzlichen Einsatz von NaCl konnte Nickel mit bis zu 85 % gut und Kupfer mit 60 % unzufriedenstellend zurückgewonnen werden [94]. Abgesehen von der atmosphärischen Laugung wurden auch vereinzelt Versuche mit der teureren und aufwendigeren oxidierenden Drucklaugung durchgeführt. So zeigten Magwaneng et al., dass bei einem Material mit niedriger Eingangskonzentration durch Flotation und schwefelsaurer Drucklaugung hohe Ausbeuten für Kupfer und Nickel erzielt werden können [93].

Es gibt auch vereinzelte Berichte von anderen Laugemitteln bei der WA von BTM. Die besten Erfolgsaussichten hat hierbei die Laugung mit Ammoniak, welche eine hohe Selektivität gegenüber säurelöslicher Gangart sowie Eisenmineralen, die Recycling des Lösemittels und eine einfache Fällung der Zielstoffe ermöglicht, wie Zhao und Liuc zeigten [95].

Darüber hinaus werden viele Studien zur biologisch unterstützten oder rein biologischen Laugung durchgeführt, bei welchen teilweise ähnliche oder sogar höhere Ausbeuten erreicht wurden, die Versuche jedoch auch deutlich länger andauern [85, 96–98]. Durch den Einsatz von Bakterien können Oxidationsreaktionen katalytisch beschleunigt oder Reaktion erst ermöglicht werden (siehe 4.1.1). Martin et al. zeigten in ihren Untersuchungen, dass nicht nur das relativ unedle Zink, sondern auch Indium durch Biolaugung mit bis zu 80 % Ausbringen gut gelöst werden konnte [97]. Ye et al. berichten von einer biologischen Laugung zur Auflösung von Eisen und Zink und einer nachgeschalteten Laugung des Bleis in einer Natriumchlorid-Salzlösung, die hohe Ausbeuten der drei genannten Metalle ermöglichte ($> 85\%$) [98].

Die Biolaugung könnte eine wirtschaftliche und umweltfreundliche Alternative zur chemischen Laugung darstellen. Jedoch sind nicht alle Sulfide gleich gut bzw. zum Teil überhaupt nicht laugbar. Eine gute Übersicht zur Anwendung der Biolaugung auf polysulfidischen Rohstoffquellen mit niedrigen Wertstoffgehalten findet sich in der Veröffentlichung von Watling [85].

Aus Kostengründen bietet sich vielfach auch die sogenannte Haufenlaugung an (siehe 2.2.3). Diese untersuchten zahlreiche Autoren [85, 99–101]. Herausforderungen bei der Haufenlaugung sind die langen Reaktionszeiten, eine starke Gradientenbildung wesentlicher Prozessparameter innerhalb der Haufen (wie etwa Temperatur, pH-Wert, Eh-Wert) und eine schwierige Prozesskontrolle [99]. Im Fall von Bergeteichmaterial ist die Haufenlaugung in der Regel aufgrund der geringen Partikelgröße und in der Folge geringen Durchlässigkeit nicht möglich.

Über die beschriebenen Hauptansätze für die Laugung von BT hinaus finden sich noch Berichte über die Silber und/oder Gold-Gewinnung durch Cyanid, Thiocyanat und Thiosulfat [14, 102] oder die alkalische Laugung mit NaOH zur Gewinnung von Molybdän und Blei mit vorherigem Rösten [103] sowie den Einsatz besonderer Techniken zur Steigerung des Ausbringens z.B. durch Ultraschall [104].

Nagy [105] beschreibt in seiner Dissertation die Gewinnung von Gold und Silber aus einem BT-Rückstand in Peru. In dieser untersuchte er mechanische Aufbereitung, Flotation und (Bio-)Laugung mit Cyaniden. Weiterer Schwerpunkt war die Sulfidentfrachtung zur Minimierung der AMD-Bildung (englisch Acid Mine Drainage, im Folgenden AMD).

3 Der Bergeteich Bollrich

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Der Bergeteich Bollrich enthält die Aufbereitungsrückstände der Mine Rammelsberg. Hauptbestandteile sind ein Mischcarbonat (23 %), ein Mischsilikat (33 %), Baryt (25 %) und verschiedene Sulfide (19 %). Die einzelnen Mineralphasen sind teilweise innig verwachsen und das Material sehr feinkörnig. Potenzielle Wertstoffe sind Baryt, Kupfer, Zink, Blei sowie, vor allem aus strategischen Gründen, verschiedene in den Sulfiden enthaltene WKR wie Indium und Cobalt. Gallium befindet sich größtenteils in der silikatischen Phase. Die Aufbereitung am Rammelsberg erfolgte teilweise mit den gleichen Zielmineralen (Baryt, Kupfer, Zink, Blei, einige enthaltene Spurenelemente), sodass die Gehalte niedrig sind. Besonders trifft dies, mit Ausnahme des Baryts, auf die wirtschaftskritischen Rohstoffen zu.

In diesem Kapitel sollen für das Verständnis dieser Arbeit wesentliche Informationen hinsichtlich des BT BO sowie des abgelagerten BTM zusammengefasst werden. Zunächst wird die Genese und Aufbereitung des Rammelsberger Erzes bis zur Einstellung des Betriebs dargestellt (3.1 und 3.2). Daraufgehend wird der BT BO in seiner heutigen Form beschrieben und es werden wesentliche Materialeigenschaften zusammengefasst (3.3 und 3.4).

3.1 Genese des Rammelsberger Erzes

Die Lagerstätte Rammelsberg gehört zu den submarin synsedimentär exhalativen Lagerstätten (Sedex-Typ, Rammelsberg-Kuroko-Typ). Diese bilden sich, wenn salzreiche heiße Lösungen submarin aus der Erdkruste austreten, aufgrund der Änderung hinsichtlich pH-Wert, Temperatur, Redoxpotential etc. ausfallen und sich am Meeresboden sammeln. Bekannte Beispiele für solche Phänomene sind die sogenannten Black oder White Smoker. Typisch für diese Lagerstätten sind aufgrund der schnellen Abkühlung der austretenden Lösungen ein hoher Verwachsungsgrad und Gehalt von Polysulfiden sowie eine Vergesellschaftung mit Sedimentgesteinen wie etwa Schiefer, der aus den umgebenden Tiefseetonen entstand. Des Weiteren sind Vergesellschaftungen mit Carbonat oder anderen hydrothermalen Fällungsprodukten wie etwa Baryt typisch.

Die nahe Goslar, am nördlichen Rand des Harzes gelegene Lagerstätte aus dem Mittel-Devon hat durch Faltung zwei Erzkammern, wie Abbildung 17 zeigt. In den Lagern befanden sich ca. 30 Mio. t Erz mit einem untypisch hohen Wertstoffgehalt (14 % Zn, 6 % Pb, 2 % Cu, 140 ppm Ag, 1 ppm Au) in massiven Sulfiden mit Barytanteilen (Lagererz) und Wechsellagerungen aus Erzmineralen und Tonschiefer sowie Carbonaten (Banderz) [1].

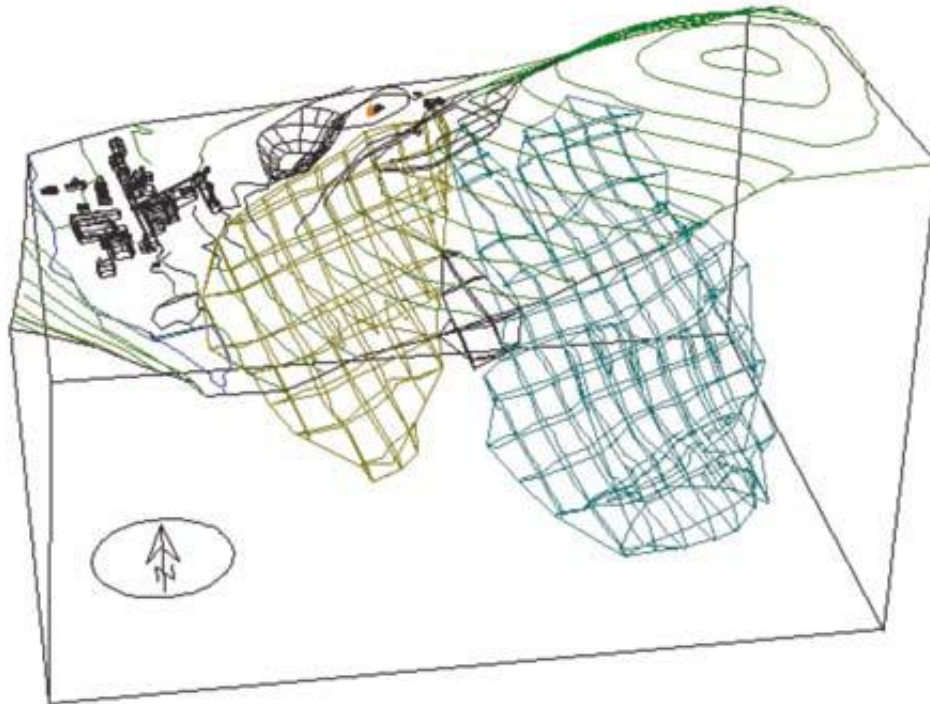


Abbildung 17: Lagerstätte Rammelsberg mit Tagesanlage, Tagesoberfläche (grün), Altem Lager (oliv), Grauerzkörper (dunkelgrau) und Neuem Lager (türkis). Bildzitat aus Eichhorn [106]

3.2 Aufbereitung des Rammelsberger Erzes und Ablagerung des Bergeteichmaterials

Der Bergbau am Rammelsberg reicht vermutlich mindestens in das 4. Jahrhundert zurück und wurde vor der Schließung im Jahre 1988 für mehr als 1000 Jahre nahezu durchgängig betrieben [1, 107]. Weil die vorliegende Arbeit sich auf die flotativ erzeugten BT-Ablagerungen beschränkt, wird hier nur ein kurzer Abriss des Abbaus ab der Einführung der Flotation im Jahre 1936 (Tests ab 1925) gegeben. Die Flotation am Rammelsberg hat zwischen Beginn und Ende der flotativen Aufbereitung viele Veränderungen erfahren, deshalb wird nur die wesentliche Verfahrenskonzeption im Wandel der Zeit wiedergegeben und die von 1972 – 1988 durchgeführte Aufbereitung im Detail erklärt. Diese Periode entspricht auch der längsten Periode mit prinzipiell unveränderten Prozessstammbaum (siehe Tabelle 3). Für eine ausführliche Abhandlung über den Abbau und die Aufbereitung am Rammelsberg ab dem Mittelalter können die Schriften des Fördervereins Rammelsberger Bergbaumuseum Goslar/Harz e.V. empfohlen werden [106, 108].

Nach Eichhorn [108] wurde die Aufbereitung am Rammelsberg prinzipiell nach 1936 und bis zur Schließung 1988 mit den Operation Units Vorzerkleinerung, Mittelzerkleinerung, Mahlung, Flotation, Eindickung, Filtrierung und Verladung betrieben. Durch Optimierungen an der Anlage, Anforderungen der Abnehmer, Preisentwicklungen sowie die politische Lage wurde die Aufbereitung im Laufe der Zeit

stark verändert. Die wichtigsten Änderungen und externen Ereignisse können wie folgt zusammengefasst werden (Tabelle 3) [108]:

Tabelle 3: Zusammenfassung wichtiger Änderungen und externer Ereignisse in der Erzaufbereitung am Rammelsberg für die Untersuchung der WA des BTM. Eigene Zusammenstellung auf Basis von [108]

Jahr	Wichtige Änderungen und externe Ereignisse in der Aufbereitung am Rammelsberg für die Untersuchung der WA des BTM
1936	Inbetriebnahme der sogenannten Neuen Aufbereitungsanlage am Rammelsberg mit der Gewinnung eines Blei-, Zink- und Pyrit-Konzentrats durch Flotation. Es wurde nur Blei-Zink-Erz eingesetzt und Kupfererz geklaubt
Ab 1938	Einleitung der Flotationsberge in den BT BO
1939 - 1949	Absinken der Produktionsmenge im zweiten Weltkrieg durch Mangel an Personal, Chemikalien, Strom, Wasser und Investitionen
1939 -1988	Barytverkauf mit Pause während des zweiten Weltkriegs. Nachfrage im Laufe der Zeit immer wieder eingebrochen
Ab 1941	Gewinnung eines Kupfervorkonzentrats
1942 - 1959	Bergesandverbringung unter Tage als Versatz. Gewinnung durch Klassierung
1953 - 1987	Die neue Flotationsaufbereitungsanlage Bollrich geht in Betrieb. Zerkleinerung und Verarbeitung von ärmerem Banderz durch höhere Metallpreise und Barytnachfrage
1961	Einführung der Sulfidierung: Gewinnung eines marktfähigen Kupferkonzentrats
1960 - 1965	Absinken der Weltmarktpreise für Metalle
1960 - 1968 sowie ab 1973	Kein Pyritverkauf aufgrund geringer Nachfrage, Einleitung in den BT
Ab 1966	Gemischte Verarbeitung von Band- und Lagererz in den Aufbereitungsanlagen
1974 - 1979	Weltmarktkrise, Metallpreise sinken. Besonders starker Einbruch bei Zink. Teilweise wird Kurzarbeit nötig und damit die Produktion eingeschränkt
Ab 1977	Armes Grauerz wird mit in die Aufbereitung eingespeist

Abbildung 18 fasst die historische Entwicklung der Erzverarbeitung, anfallenden Abgänge sowie die kumulierten Abgänge zusammen. Viele der oben beschriebenen zeitlichen Entwicklungen können in dem Diagramm wiedergefunden werden.

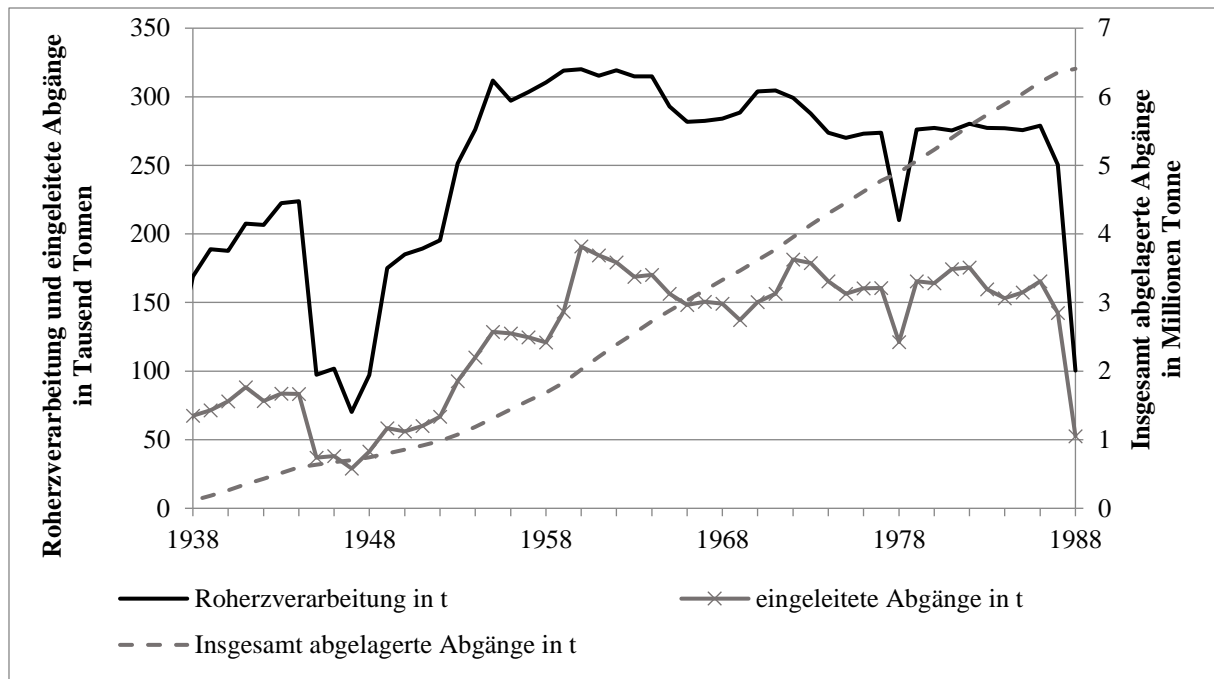


Abbildung 18: Produktions- und Einleitungsdaten des Erzbergwerks Rammelsberg aus Römer et al. [109]

Die Abbildung zeigt das langsame Anwachsen der Produktion bis Anfang der 60er Jahre mit der Unterbrechung durch den zweiten Weltkrieg. In den 60er Jahren konnte bereits das Ende der Erzförderung am Rammelsberg abgesehen werden. Es wurde entschieden, das Produktionsniveau relativ konstant zu halten und die Schließung der Mine Ende der 80er Jahre durchzuführen. Ebenso ist ein Produktionseinbruch im Jahre 1978 (Kurzarbeit) erkennbar. Die insgesamt in den BT Bollich eingeleitete Masse an Bergen liegt laut Produktionsdaten zwischen 6 und 7 Mio. t Material. Die Aufbereitung des Rammelsberger Erzes wurde ab 1972 nur noch unwesentlich verändert, weswegen sie nun genauer erklärt werden soll. Eine vereinfachte Übersicht geben Abbildung 19 und Abbildung 20.

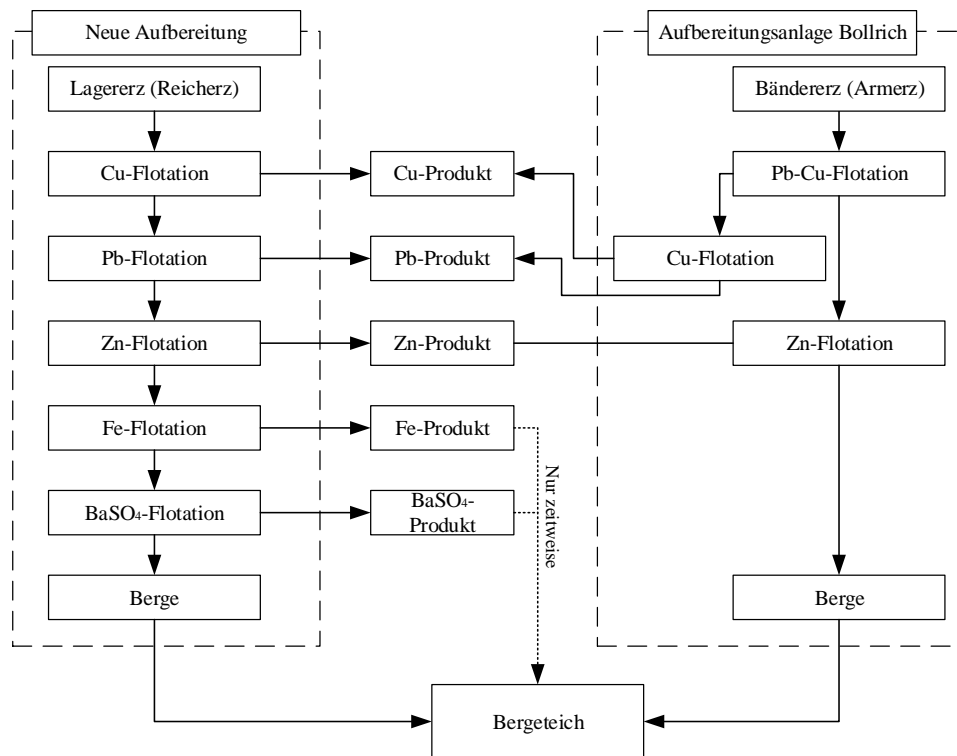


Abbildung 19: Verfahrensschema der Aufbereitungsanlagen Rammelsberg und Bollrich. Eigene Darstellung nach Cordes [110]

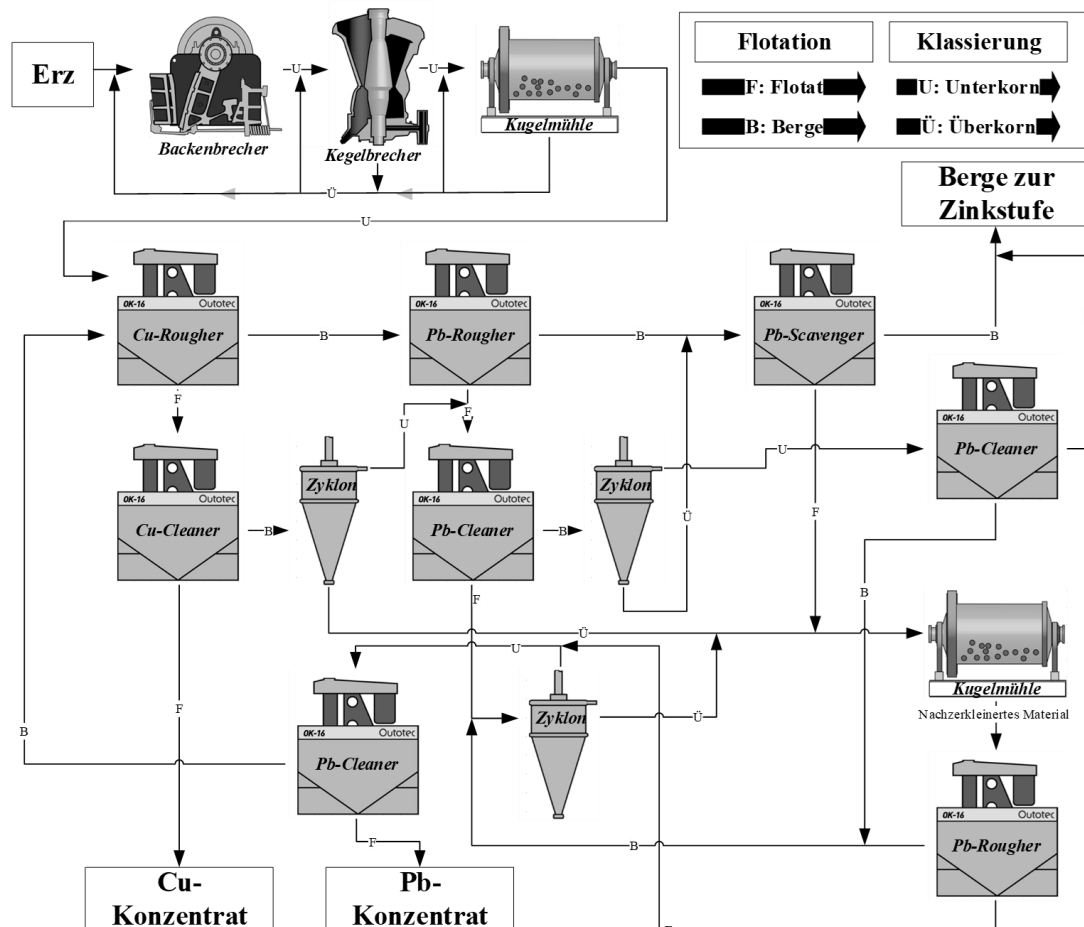


Abbildung 20: Vereinfachter Verfahrensstammbaum der Kupfer- und Bleiflotationsstufe in der Neuen Aufbereitung des Rammelsbergs inklusive vereinfachtem Mahlkreislauf von 1972 bis zur Betriebseinstellung 1988. Eigene adaptierte Darstellung mit HSC Sim 8 basierend auf Eichhorn [108]

Das Erz wurde nach den Brecher- und Mahlstufen zunächst in der Kupfer- und Bleistufe flotativ in ein Kupfer-, Blei-, Blei-Mittel-Produkt sowie die Berge getrennt. Die Produkte wurden teilweise in einem Klassierungs-Mahlzyklus weiter aufbereitet und flotativ gereinigt. In der Zinkstufe wurden aus den Bergen der Kupfer-Bleistufe Zink-Flotate erzeugt, die verschiedene Reinigungszyklen ähnlich dem Beschriebenen durchliefen. In den Bergen der Zinkstufe befand sich nun noch vor allem Gangart sowie Pyrit und Baryt. Diese wurden in der Pyrit- und Barytstufe flotativ weiter aufgetrennt.

Die verfahrenstechnische Komplexität der einzelnen Flotationsstufen war relativ hoch, wie exemplarisch die Cu-Pb-Flotationsstufe in der Neuen Aufbereitung zeigt (siehe Abbildung 20). Die vielen verschiedenen Flotations- sowie Reinigungs- und Mahlstufen waren erforderlich, weil das Rammelsberger Erz aufgrund seiner Genese fein verwachsen war. Die Flotationsreihenfolge ergab sich aus der Wertigkeit der Produkte sowie verfahrenstechnischen Gründen. So lassen sich z.B. die Sulfide des Kupfers und Bleis deutlich einfacher flotieren. [22, 108]

Zur Flotation von sulfidisch vorliegendem Kupfer, Blei, Zink und Eisen wurden aus wirtschaftlichen Gründen bis zum Schluss des Betriebs vorwiegend verschiedene Xanthate eingesetzt, wobei es auch Untersuchungen zu anderen Reagenzien gab. Die Xanthate flotierten grundsätzlich alle genannten Sulfide aus, wobei eine besonders hohe Affinität zu Kupfer und Blei besteht. Daher mussten verschiedene Beleber, Drücker und Regler eingesetzt werden, um eine selektive Flotation zu ermöglichen. Darüber hinaus musste eine intensive Kreislaufführung zwischen den Flotationsstufen (v.a. Kupfer-Blei-Trennung) umgesetzt werden und, zumindest in den ersten Trennstufen, teilweise hohe Fehlausträge (z.B. Pyrit im Zinkprodukt, Blei im Kupfervorflotat und umgekehrt) hingenommen werden. Zum Einsatz kamen Zinksulfat als Drücker und Kupfersulfat als Beleber für Zink, SO₂ als Kupferbeleber (nur Neue Aufbereitungsanlage) und Kalkmilch als pH-Wert-Regulator sowie Pyrit-Drücker. Zeitweise wurden auch Natriumdichromat als Blei-Drücker und Natriumcyanid als Drücker für Kupfer, Eisen und Zink verwendet. [108, 111, 112]

Die Flotation der Pyrit- und Barytstufe unterschied sich hinsichtlich des Flotationsregimes stark von den anderen beiden Stufen. Eine der Hauptaufgaben der Pyrit-Flotation war nicht die Reinheit des Pyrit-Produktes sondern das möglichst komplette Ausbringen (ca. 95 %) des oft mit Baryt verwachsenen Pyrits, da in der folgenden Baryt-Flotation sonst nicht die erforderliche Baryt-Reinheit erreicht werden konnte. Dies lag an der niedrigen Selektivität der eingesetzten Baryt-Sammler. Hierdurch wurde gleichzeitig auch ein großer Teil des Baryts in das Pyrit-Produkt ausgetragen und in den BT eingeleitet. Genutzt wurde in der Pyrit-Flotation eine Mischung aus Natriumisopropylxanthat und Tragol im neutralen bis leicht säuerlichen Milieu (Schwefelsäure). Die Baryt-Flotation wurde vorwiegend mit Tallöl TO2, Resanol C1 und Flotinor S72 (Sammler/Schäumer) und Natronwasserglas sowie Schwefelsäure (Regler) durchgeführt. [48, 110, 113, 114]

3.3 Lage und Zustand des Bergeteichs

Der BT BO ist laut Genehmigung aus dem Jahre 1938 eine Talsperre des Gelmketals zwischen dem Zentrum Goslar und dem Ortsteil Oker am nordwestlichen Rand des Harzes [109]. Der BT ist in Abbildung 21 dargestellt.

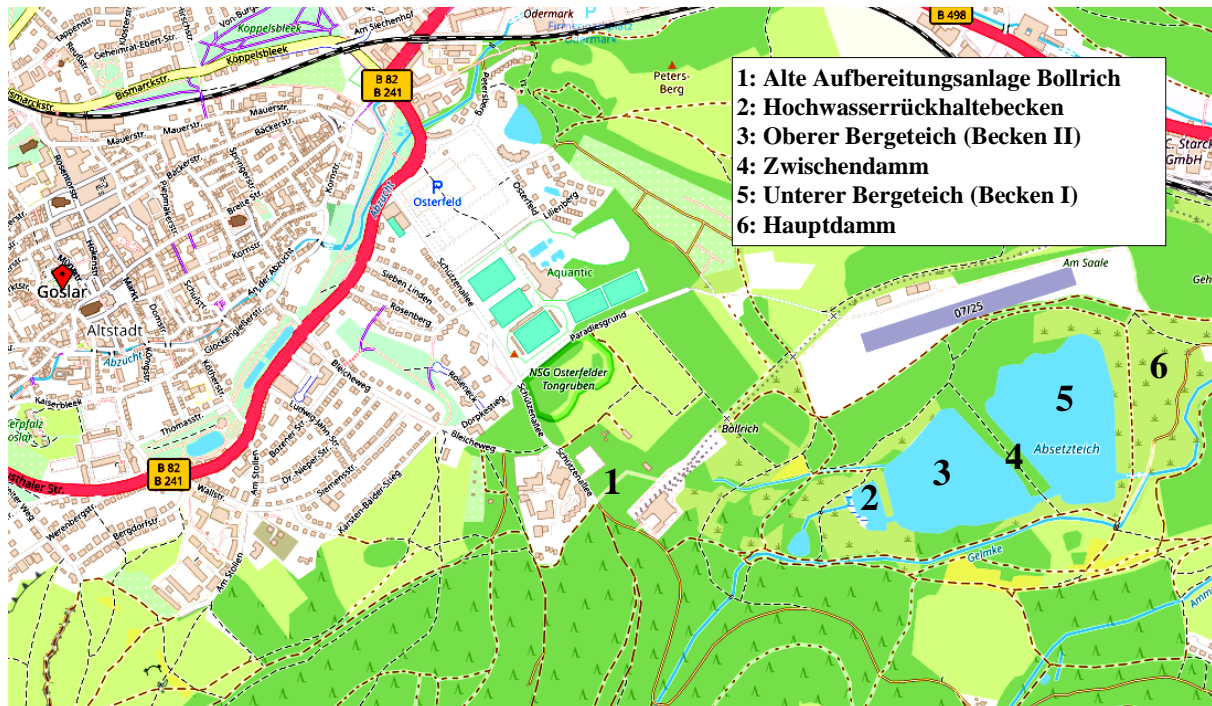


Abbildung 21: Lage des Bergeteichs BO. Eigene Darstellung mit Abbildungen aus OpenStreetMap (CC-BY-SA 2.0)

Wie auf dem Bild zu sehen, besitzt der BT einen Zwischendamm sowie ein Hochwasserrückhaltebecken. Der obere Absetzteich ist teilweise nur von einer leichten Wasserschicht bedeckt und hebt sich farblich (graulich bis okerfarben) deutlich ab. Dies liegt an dem Einspülen von neutralisiertem AMD aus dem Bergwerk Rammelsberg. Die Ausfällungen und der alkalische pH-Regler (CaO) prägen die oberste Schicht des oberen Absetzteichs [109, 115].

Die tieferliegenden Berge aus Becken II stammen ausschließlich aus der Anlage Bollrich, wo das barytarmer Bänderz aufbereitet wurde, während in den oberen Schichten zusätzlich die Berge aus der Reicherzaufbereitung der Anlage am Rammelsberg enthalten ist. Von 1966 bis 1982 sind im oberen Teich (Becken II) schließlich nur noch die Neutralisationsschlämme eingespült worden [116, 117].

Die Einleitung während des Betriebes erfolgte nach Angaben von Zeitzeugen von verschiedenen Orten entlang des Teichrands. Abgesehen von kleineren Abweichungen zeigten Untersuchungen bisher eine relativ homogene Zusammensetzung in der horizontalen Ebene. In der Vertikalen sind Schwankungen durch die Verfahrensänderungen in der Aufbereitung am Rammelsberg zu vermuten [109, 115].

In Abbildung 22 ist ein Querschnitt des unteren BT-Damms dargestellt. Er zeigt, dass nach dem ersten errichteten Damm der BT durch die Upstream-Bauart in der Höhe erweitert wurde (siehe 4.1.2). Das BTM befindet sich also teilweise unterhalb des BT-Damms. Der Zwischendamm schwimmt auf BTM. Aus geotechnischer Sicht handelt es sich bei dem BTM um einen sedimentierten wasserübersättigten tonigen Schluff bis schluffigen Sand. In der Umgebung des BT sind durch Karst verursachte Erdfälle zu finden. Diese wurden zwar in einem Gutachten als nicht direkt für die Stabilität des BT relevant eingeschätzt, es ist aber nicht klar, ob auch der Untergrund des BT oder Damms verkarstet ist. Der Untergrund des BT wurde bei der Errichtung nicht versiegelt. [109, 118, 119]

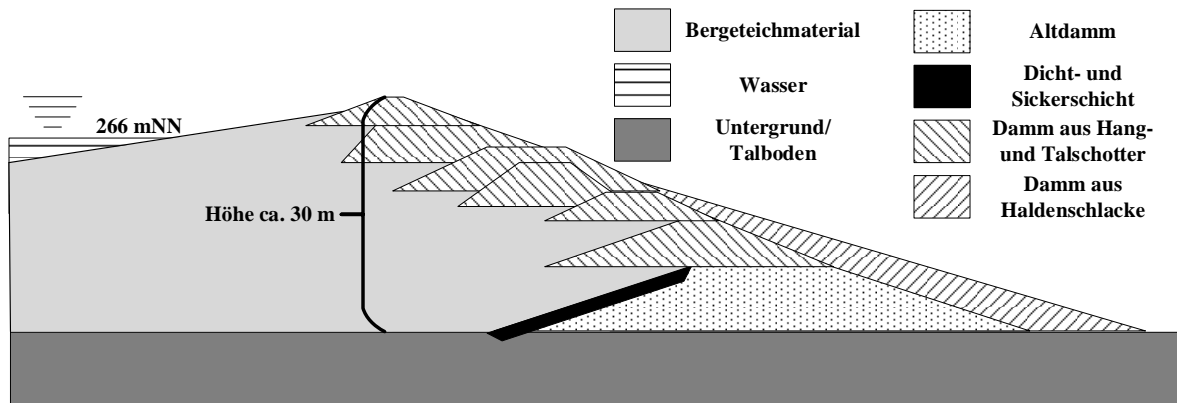


Abbildung 22: Schema des Aufbaus des Hauptdamms des BO auf Basis von Römer et al. [109]

Die Lagerstätte lässt sich auf Basis der ursprünglichen Topografie klar abgrenzen und modellieren. Eine Darstellung, die auf Basis der Untersuchungen im Projekt REWITA erstellt wurde, findet sich in Abbildung 23. Die Modellierung ergibt ein Volumen der Lagerstätte von ca. 3,6 Mio. m³ und einer Gesamttonnage von ca. 7,1 - 8,7 Mio. t [120].

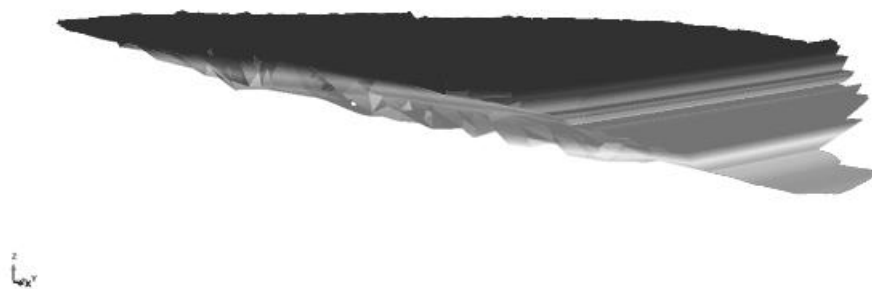


Abbildung 23: Lagerstättenstruktur, 3-fach überhöht. Abbildung angepasst aus Römer et al. [109]

3.4 Charakterisierung des Bergeteichmaterials

Die folgende Charakterisierung stützt sich in großen Teilen auf eine gemeinsame Veröffentlichung des IELF und IFAD [109, 115]. Weitere Angaben zu den im IFAD angewendeten Analysemethoden finden sich in Abschnitt 5.3. Die Charakterisierung wurde anhand von zehn verschiedenen Bohrkernen (Proben zwischen 1 – 28 m Teufe) aus dem unteren Absatzbecken durchgeführt. Tabelle 4 fasst die gesamtchemische Zusammensetzung der Bohrkernproben zusammen.

Tabelle 4: Übersicht über die analysierten Bohrkernproben mit arithmetischem Mittelwert (MW), relativer Standardabweichung (Abw), Minimum und Maximum sowie der Anreicherung im Material gegenüber der Erdkruste EA_i .

Tabelle aus Römer et al. [109], ergänzt um Daten aus Rumble [121]

	MW	Abw. (%)	Min	Max	EA_i	Einheit	Methode
SiO₂	18,06	43,03	5,59	45,43	0,3	%	RFA
Al₂O₃	6,25	44,54	1,78	16,61	0,4	%	RFA
Fe	12,57	32,12	4,16	21,07	2,2	%	RFA
CaO	7,73	26,95	2,86	14,72	1,3	%	RFA
MgO	3,10	17,31	1,90	4,39	0,8	%	RFA
MnO	1,57	36,97	0,17	2,84	12,8	%	RFA
K₂O	1,43	40,78	0,39	3,22	29,7	%	RFA
As	0,07	43,65	0,003	0,12	350,0	%	ICP-OES
Ba	14,45	60,31	1,81	47,28	340,0	%	RFA
Cd	0,003	29,09	0,001	0,005	200,0	%	ICP-OES
Co	0,02	49,39	0,002	0,04	8,0	%	ICP-OES
Cu	0,15	50,1	0,011	0,34	25,0	%	ICP-OES
Ga	23,60	23,28	11,76	35,52	1,2	µg/g	ICP-MS
In	5,87	26,11	0,67	7,82	23,5	µg/g	ICP-MS
Ni	0,003	30,67	0,001	0,01	0,4	%	ICP-OES
Pb	1,21	26,52	0,11	1,78	864,3	%	ICP-OES
Tl	66,37	37,2	6,85	114,42	78,1	µg/g	ICP-MS
Zn	1,39	31,54	0,19	2,20	198,6	%	ICP-OES

Als potenzielle Wertstoffe können Cu (0,15 %), Zn (1,39 %), Pb (1,21 %) sowie aufgrund des hohen Masseanteils Ba (14,45 %) identifiziert werden. Weitere wichtige Komponenten sind Si (18,06 % als SiO₂ berechnet), Fe (12,57 %) und Ca (7,73 % als CaO berechnet). Die Gehalte der WKR liegen bezüglich Co bei 200 ppm, Ga bei 24 und Indium bei 6 ppm. Als möglicherweise schädliche Elemente sei noch auf die enthaltenen Elemente As (700 ppm), Tl (66 ppm) und Cd (3 ppm) hingewiesen.

Insgesamt ist die Schwankung der Elementgehalte über die analysierten Proben bis auf wenige Ausnahmen gering. Die höchste relative Standardabweichung zeigt sich für Barium und Kupfer. Dies liegt vorrangig an den unten aufgegriffenen vertikalen Gehaltsunterschieden im BT. Die Standardabweichung des Eisens ist nicht signifikant erhöht, da neben dem Pyrit, welches teilweise gewonnen wurde, auch in dem Matrixgestein Eisen gebunden ist.

Der Vergleich mit dem natürlichen Vorkommen der einzelnen Elemente in der Natur zeigt, dass in dem BT BO vor allem die Elemente Pb, As, Ba, Cd und Zn signifikant angereichert sind (> 200-fach gegenüber der kontinentalen Erdkruste). Eine leichte Anreicherung findet sich für Tl, In und Cu (Faktor 20 - 80). Die Anreicherung von Co und Ga (< 10) ist vergleichsweise niedrig. Abbauwürdige Anreicherungen lassen sich zunächst nicht feststellen [121].

Auf Basis der Bohrkerne wurde Tiefenprofile für die verschiedenen Elemente und die wesentlichen Mineralphasen erstellt. Die Tiefenprofile für Blei (als Bleiglanz PbS) und Barium (als Baryt BaSO_4) sind in Abbildung 24 dargestellt.

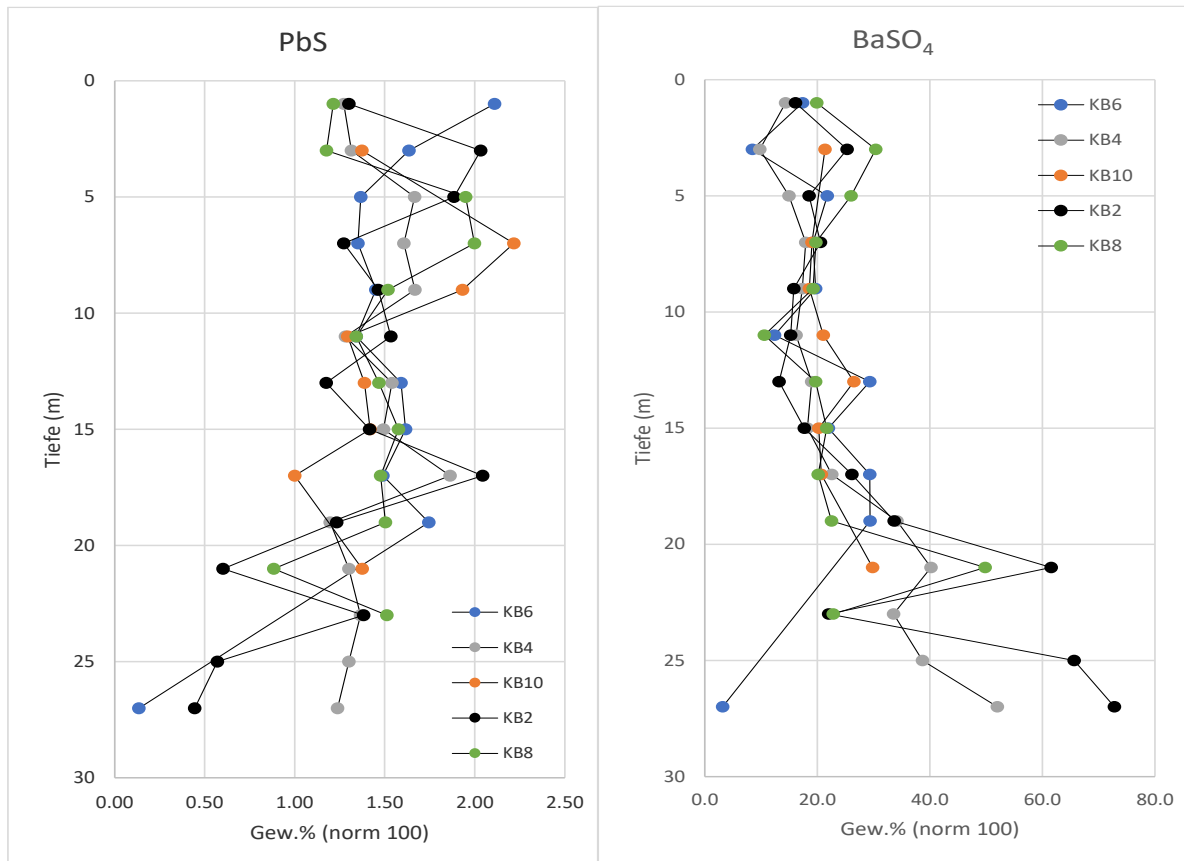


Abbildung 24: Tiefenprofile des Gehalts von Bleiglanz und Baryt im BO auf Basis der Daten zur Erhebung der gesamtchemischen Übersicht. Daten basieren auf fünf verschiedenen Kernbohrungen (KB). Abbildung aus Römer et al. [109]

Es zeigt sich, dass der Fe-, Cu-, Pb- und Zn-Gehalt im Durchschnitt mit der Tiefe abnimmt, während der von Ba zunimmt. Der außerordentlich hohe Barytgehalt von vereinzelt bis zu 70 % in den untersten Schichten des unteren Teichs erklärt sich dadurch, dass Baryt zunächst nicht in der Aufbereitung am Rammelsberg gewonnen wurde und auch später teilweise nicht vermarktet werden konnte. Die Daten decken sich also mit den Erwartungen durch die Produktionsänderungen sowie -optimierungen am Rammelsberg (siehe 3.2). Der Carbonat- und Zink-Gehalt ist in den ersten 5 m des oberen BT durch die Einleitung von neutralisiertem AMD erhöht (siehe 3.3).

Die Mineralphasencharakterisierung der Bohrkernproben mit Hilfe von Röntgen-Diffraktometer-Analyse (RDA), Rasterelektronenmikroskop mit Rückstreuелеlektronenkontrast (BSE-Aufnahme; siehe Abbildung 25 unten) und Mikroskop ergab eine monotone Zusammensetzung mit Quarz, Illit, Chlorit bzw. Chlorit-Wechselagerungsmineralen, Ankerit, Mg-Calcit, Pyrit, Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit und Baryt. Die wichtigsten potenziellen Erzminerale sind die Sulfide Pyrit (FeS_2 ; v.a. durch enthaltendes

Co), Chalkopyrit (FeCuS_2), Sphalerit (ZnS), Galenit (PbS) und Baryt (BaSO_4). Das Ba ist zu geringen Anteilen auch silikatisch in Hyalophan $((\text{K},\text{Ba})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8)$ und Celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) gebunden. Die Zusammensetzung der Carbonate ist variabel und reicht von Calcit (CaCO_3) bis hin zu Ankerit (gen. $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$) mit zum Teil hohem Mangan- und Eisenanteil. Die Zusammensetzung deckt sich mit der Beschreibung der Primärgesteine am Rammelsberg. Die Gesamtzusammensetzung des Mischcarbonats lässt sich am ehesten als ankeritisch einordnen. Die Tonschieferkomponente, bestehend aus Quarz (SiO_2), Chlorit (gen. $(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), Illit (gen. $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) und geringen Anteilen an Feldspat und Eisenoxid (Magnetit, Fe_3O_4) wird am ehesten durch die Zusammensetzung des Wissenbacher Tonschiefers beschrieben.

Wichtig für die Einschätzungen der Aufbereitungsergebnisse unten ist, dass Fe nicht nur im Pyrit sondern auch im Mischcarbonat sowie zu einem geringeren Teil im Wissenbacher Tonschiefer eingebaut ist, sodass der jeweils für die Aufbereitungsfraktionen analytisch erhobene Wert für Fe nicht direkt in Pyrit umgerechnet werden kann. Der Anteil an Eisen, das in den Carbonaten gebunden war, lag bei 40 - 60 %. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach Untersuchungen des IELF folgende Zusammensetzung für die silikat- und carbonatphase angenommen:

Tabelle 5: Anteil der wichtigsten Mineralphasen im Bergeteichmaterial (berechnet) Mit arithmetischem Mittelwert (Arith. MW), relativer Standardabweichung (Rel. StdAbw), Minimum und Maximum

	Al_2O_3	SiO_2	Fe	CaO	MgO	MnO	K_2O	Ba	Cu	Pb	Zn	S
PbS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	86,6	-	13,4
FeS₂	-	-	46,55	-	-	-	-	-	-	-	-	53,45
CuFeS₂	-	-	3,43	-	-	-	-	-	34,63	-	-	34,94
ZnS	-	-	2,88	-	-	-	-	-	-	-	64,6	33,6
BaSO₄	-	-	-	-	-	-	-	58,84	-	-	-	13,74
WissSh	16	54,50	4,78	4,75	3,76	0,078	3,73	-	-	-	-	-
Ankerite	-	-	16,24	27,17	5,86	3,44	-	-	-	-	-	-

Mit den identifizierten Hauptphasen sowie unter Zugrundelegung von Berechnungsstandards lässt sich die Zusammensetzung des Materials nach Schirmer et al. wie in Tabelle 6 zusammengefasst bestimmen [115]:

Tabelle 6: Anteil der wichtigsten Mineralphasen im Bergeteichmaterial (berechnet) Mit arithmetischem Mittelwert (Arith. MW), relativer Standardabweichung (Rel. StdAbw), Minimum und Maximum

Mineral	Arith. MW	Rel. StdAbw.	Min	Max	Einheit
PbS	1,40	26,5	0,13	2,06	%
CuFeS₂	0,44	50,1	0,03	0,97	%
ZnS	2,18	31,5	0,29	3,43	%
FeS₂	15,32	60,3	0,00	32,92	%
BaSO₄	24,55	43,0	3,08	80,35	%
Wiss. Sch.	33,14	40,0	10,26	83,36	%
Mischcarbonat	22,70	48,4	0,00	50,32	%

Auf Basis der chemischen Analysen in Abhängigkeit von der Tiefe, den identifizierten Mineralen sowie den übergeordneten Mineralklassen Carbonat, Silikat, Sulfid und Sulfat wurden verschiedene Korrelationen berechnet. Die Elementkorrelationen geben wichtige Hinweise darauf, in welchen Trägermineralen die Spurenelemente mineralogisch eingebettet sind. Dies wiederum ist relevant für die Einschätzung der Gewinnbarkeit einzelner Elemente und die Aufbereitungsentwicklung. Die Korrelationen mit den einzelnen Phasen sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 dargestellt. Die Korrelation $\rho_{x, y}$ zwischen den Elementen/oder Mineralen x und y kann bei einem idealen, positiven linearen Zusammenhang den Wert +1 erreichen, bei einem negativen -1. Für die Auswertung werden Korrelationen ab (-) 0,75 als signifikant eingestuft. In den Tabellen müssen Korrelationen, die den Wert 1 komplett erreichen, auf die Definition der Phasenzusammensetzungen zurückgeführt werden (Indikatorelemente)

Tabelle 7: Korrelationsmatrix der analysierten Elemente, der wichtigsten Mineralverbindungen und der Tiefe. Elemente korreliert mit den Silikaten und Carbonaten. Korrelationen über 0,7 (außer Phasendefinition) dunkel eingefärbt. Abbildung nach Schirmer et al. [115]

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Ni	Ga	MgO	CaO	MnO
PbS	-0,18	-0,18	-0,08	0,20	0,39	0,41	0,07	-0,05
CuFeS₂	-0,27	-0,24	-0,23	0,03	-0,26	0,35	0,38	0,09
ZnS	-0,27	-0,23	-0,18	0,08	-0,09	0,29	0,28	0,08
FeS₂	-0,38	-0,36	-0,38	0,03	0,05	0,36	0,34	0,13
BaSO₄	-0,59	-0,62	-0,60	-0,75	-0,27	-0,68	-0,11	0,52
Wiss. Sch.	0,99	1,00	0,98	0,81	0,38	0,25	-0,49	-0,84
Mischcarbonat	-0,70	-0,68	-0,70	-0,55	-0,47	0,24	0,97	0,82
Tiefe	-0,06	-0,09	-0,12	-0,36	-0,08	-0,67	-0,19	0,23
Gruppe	Silikate	Silikate	Silikate	Silikate	Silikate	Silik./Carb.	Carbonate	Carbonate

Tabelle 8: Korrelationsmatrix der analysierten Elemente, der Mineralverbindungen und der Tiefe. Elemente korreliert mit den Sulfiden und Sulfaten. Korrelationen über 0,7 (außer Phasendefinition) dunkel eingefärbt. Abbildung nach Schirmer et al.

[115]

	Fe	Co	Cu	Zn	Pb	As	Cd	In	Tl	Ba	Tiefe
PbS	0,56	0,50	0,59	0,73	1,00	0,61	0,71	0,84	0,67	-0,35	-0,50
CuFeS₂	0,65	0,74	1,00	0,78	0,59	0,70	0,72	0,71	0,73	-0,38	-0,45
ZnS	0,56	0,58	0,78	1,00	0,73	0,62	0,97	0,79	0,70	-0,37	-0,41
FeS₂	0,96	0,90	0,60	0,53	0,61	0,95	0,53	0,53	0,94	-0,38	-0,49
BaSO₄	-0,41	-0,35	-0,38	-0,37	-0,35	-0,39	-0,33	-0,37	-0,43	1,00	0,53
Wiss. Sch.	-0,41	-0,46	-0,24	-0,23	-0,18	-0,39	-0,27	-0,16	-0,35	-0,62	-0,09
Mischcarbonat	0,59	0,65	0,38	0,30	0,10	0,48	0,34	0,21	0,43	0,08	-0,13
Tiefe	-0,50	-0,40	-0,45	-0,41	-0,50	-0,46	-0,35	-0,44	-0,51	0,53	1,00
Gruppe	Sulfide (/Carb.)	Sulfide (/Carb.)	Sulfide	Sulfide	Sulfide	Sulfide	Sulfide	Sulfide	Sulfide	Sulfate	

Die Korrelationen belegen ebenso wie die gezeigten Werte oben, dass außer Baryt alle Elemente/Minerale eine negative Korrelation zur Tiefe haben. Die Korrelationen zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen den oben benannten Phasen sowie den jeweiligen Hauptelementen sowie diesen untereinander. Ausnahmen bilden MgO und Gallium, die durch die berechneten Werte nicht eindeutig korreliert werden können, aber tendenziell in der silikatischen (Gallium, Magnesium) und carbonatischen (Magnesium) Mischphase vermutet werden können. Hinsichtlich der in Spuren enthaltenen WKR In, Ga und Co lassen sich folgende Zusammenhänge beobachten (nur Korrelationen mit $\rho_{x,y} > 0,7$ aufgelistet):

- In: $\rho_{\text{In, Pb}} \sim \rho_{\text{In, Zn}} > \rho_{\text{In, Cu}}$. Jedoch auch starke Korrelation von Zn mit Cu und Pb
- Co: $\rho_{\text{Co, Fe}} \sim \rho_{\text{Co, As}} \gg \rho_{\text{Co, Cu}}$
- Ga: Keine klare Korrelation, etwas höhere Werte für Silikate

Relevant für die spätere Aufbereitung ist, dass Indium und Cobalt sich in den sulfidischen Mineralkomponenten befinden, das Gallium aber hauptsächlich in die silikatische Phase eingebaut ist.

Durch die Zuordnung der Spurenstoffe zu den Mineralphasen lässt sich abschätzen, wie hoch die maximal erreichbare Konzentration der Spurenstoffe in späteren Konzentraten liegt. Beim Gallium in der Silikatfraktion könnte durch die Abtrennung des Baryts, der Sulfide und des Carbonats die Konzentration von 24 auf ca. 95 ppm ansteigen, was immer noch sehr niedrig ist. Im Falle von Indium und Cobalt ($\sim 6/190$ ppm) könnte durch eine reine Sulfid-Fraktion die Konzentration um den Faktor $\sim 3,5 - 5$ ansteigen ($\sim 30/690$ ppm). Durch eine weitere Trennung des Pyrits von den restlichen Sulfid-Mineralen könnte eine maximale Konzentration von 1200 ppm Cobalt (Pyrit-Konzentrat) sowie 150 ppm Indium (restliche Sulfide) erreicht werden.

Die mineralogischen Untersuchungen zeigten keine im BT gebildeten Sekundärminerale oder Verwitterungsränder an den Kanten der Minerale, wie Abbildung 25 f. illustriert.

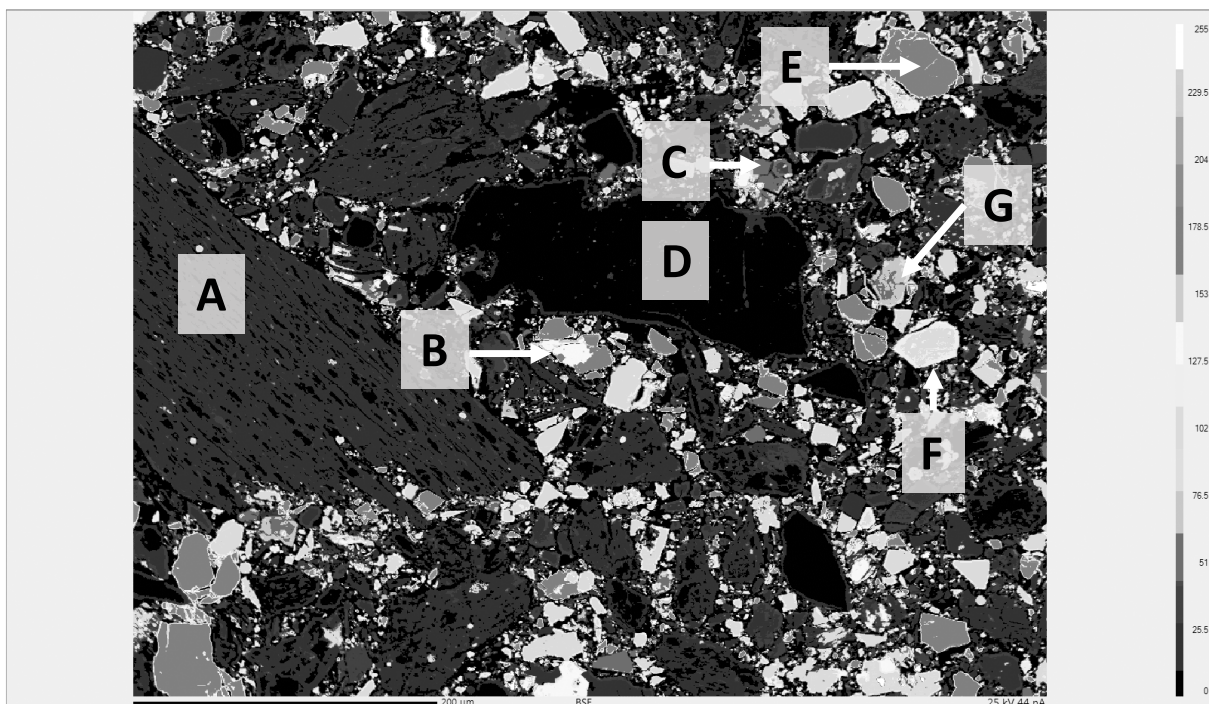


Abbildung 25: BSE-Aufnahme als Beispiel für die Korngrößenverteilung und die Hauptminerale. A: Silikat (Illit/Chlorit), B: Sphalerit, Chalkopyrit, C: Mischcarbonat (Mg, Ca, Mn, Fe), D: Quarz, E: Baryt, F: Pyrit, G: Bariumsilikat: Hyalophan oder Celsian. Skala (unten links): 200 µm. Abbildung aus Schirmer et al. [115]

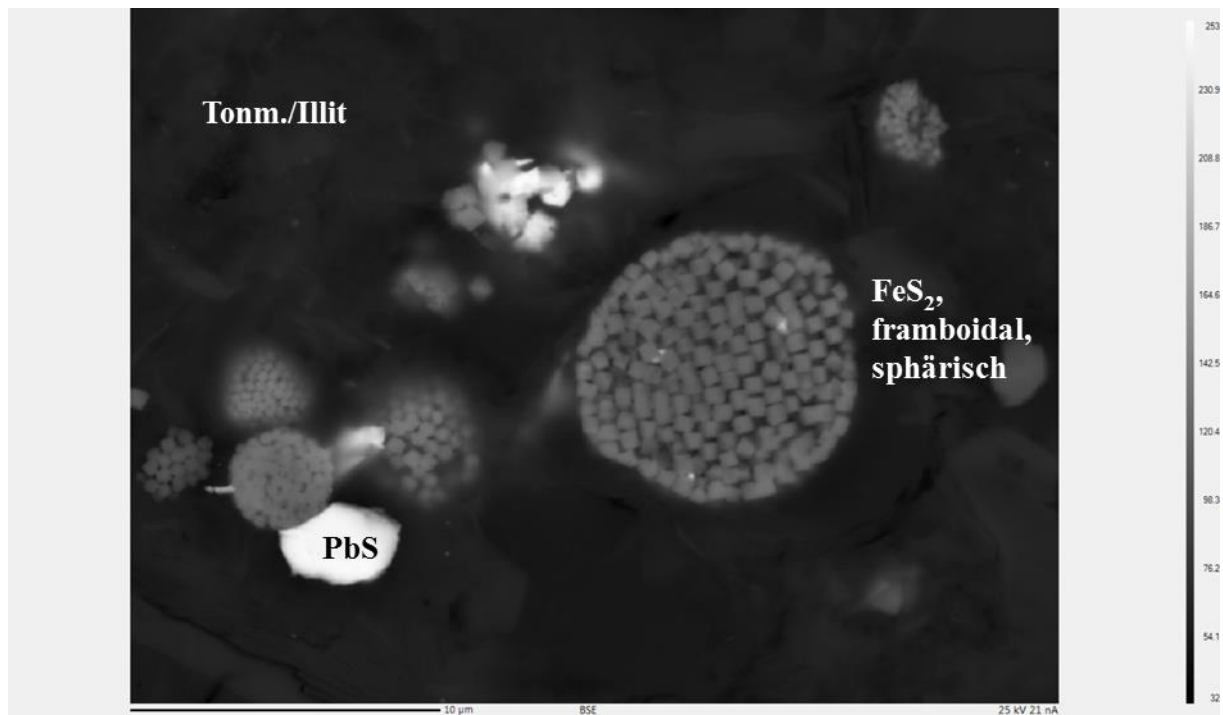


Abbildung 26: BSE-Aufnahme von feinsten Verwachsungen und framboidalen Strukturen. Skala (unten links): 10 µm, IELF

Auch Lange et al. konnten in ihren Untersuchungen in den neunziger Jahren keine sekundären Oxidationsprodukte in nennenswerten Anteilen finden [113]. Ebenso spricht nach Schäfer-Treffenfeldt die Art und der Umfang der mikrobiellen Aktivität gegen eine schnelle Umwandlung der Sulfide im BTM [122]. Allerdings sind durch die lange, feuchte Lagerung Ionen-Einlagerungen und -Adsorptionen sowie elektrochemische Interaktionen der Partikel wahrscheinlich. Das Material offenbart teilweise intensive Verwachsungen und sehr kleine Körner. Die größten im Material vorkommenden Partikel sind tendenziell Silikate oder Baryt.

Auf Basis der vorgestellten Charakterisierung sowie weiteren Untersuchungen wurde ein Lagerstättenmodell erstellt. Zusätzlich zu den Proben, die im Rahmen des Projekts REWITA aufgenommen wurden, konnten alte Untersuchungsergebnisse hinzugefügt werden, was die Auflösung und den Umfang des Lagerstättenmodells erheblich verbesserte. Abbildung 27 zeigt die Luftansicht des BT BO (links) inklusive der eingezeichneten Probenahmeorte sowie ein Lagerstättenmodell, das den Barium-Gehalt anzeigt. Das entwickelte Lagerstättenmodell gibt darüber Auskunft welche Materialien in welcher Beschaffenheit im Falle eines Abbaus in die Aufbereitung gelangen.

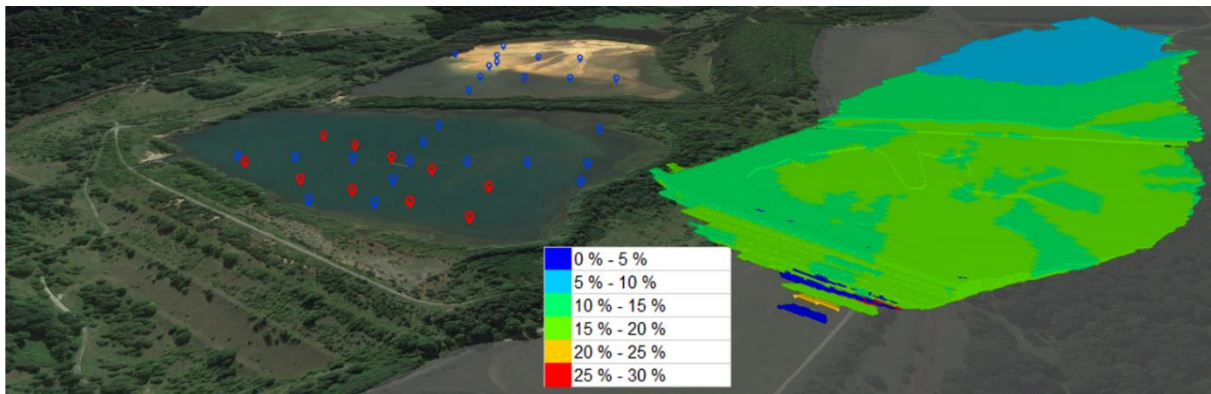


Abbildung 27: Links: Luftansicht des BT BO von Nordwesten mit Probenahmeorten im Rahmen des REWITA-Projekts (rot) sowie vorangegangener Messungen (blau). Rechts: Erstelltes Lagerstättenblockmodell mit dem Barium-Gehalt. Aus Römer et al. [123]

Im Rahmen des Projekts REWITA wurde auf Basis des bestimmten Volumens sowie der erhobenen Messpunkte für den Bergeteich die durchschnittlichen Elementgehalte sowie die absolute Masse für verschiedene Elemente und Minerale berechnet [120]. Eine Ergebnisauswahl findet sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Gehalte und Tonnage im Bergeteich Bollrich nach Modellberechnung [120]

	Indium	Gallium	Cobalt	Zink	Blei	Eisen	Baryt	Kuper
Gehalt	6 ppm	24 ppm	172 ppm	1,7 %	1,2 %	9,9 %	19,1 %	0,2 %
Masse	44 -54 t	168 - 205 t	1.221 - 1.496 t	123.390 - 147.900 t	85.034 - 104.400 t	702.243 - 861.300 t	1.354.002 - 1.661.700 t	11.593 - 17.400 t

3.5 Vorstellung ausgewählter potenzieller Zielstoffe

Als Zielstoffe für eine potenzielle Aufbereitung kommen vor allem die Buntmetalle Kupfer, Blei und Zink (im Folgenden BM) als Massenrohstoffe und Träger von weiteren Wertträgern (z.B. Ag in Pb) sowie das Industriemineral Baryt in Frage. Die weiteren Mineralphasen/Metalle liegen größtenteils nicht in gewinnbaren Formen (Al), Phasen (Ga im Silikat) oder äußerst niedriger Konzentration vor (Au). Für die benannten Minerale/Metalle sollen im Folgenden einige wichtige Aspekte dargestellt werden. Die Verwendung, durchschnittlicher Erzgehalt der Lagerstätten und Produktionsländer sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Übersicht über durchschnittlichen Erzgehalt, Verwendung, Herkunft der ausgewählten Massenwertstoffe im BTM des BO. Eigene Zusammenstellung auf Basis von [8, 124–128]

Element		Kupfer	Blei	Zink	Barium
Dominantes Mineral im BT BO		Kupferkies (auch Chalkopyrit)	Bleiglanz (Galenit)	Zinkblende (Sphalerit)	Baryt
Chemische Formel		CuFeS ₂	PbS	ZnS	BaSO ₄
Durchschnittlicher Erzgehalt im Abbau (grobe Angabe)		0,6 %	Ca. 6 % Pb + Zn in den Erzen		> 50 %
Vorrangige Verwendung		Kupfer-Metall, Legierungen	Blei-Metall, PbSO ₄	Zink-Metall, Oxid, Legierungen	BaSO ₄
Hauptanwendungen inklusive Anteil	1	Elektrische Infrastruktur und Ausrüstung (41 %)	Akkumulatoren (65 %)	Verzinkung von Blechen (36 %)	Dichteregulierung in Bohrlösungen * (60 - 90 %)
	2	Gebäude (13 %)	Bleiverbindungen (22 %)	Halbzeug im Bauwesen (27%)	Füllstoff in verschiedenen Plastikprodukten und Farben/Lacken *
	3	Maschinen und Ausrüstung (13 %)	Halbzeug und Legierungen (13 %)	Produktion von Messing (25 %)	Keramik, Beton und Glas-*
Wichtigste Förderländer mit Anteil	1	Chile (30 %)	China (49 %)	China (36 %)	China (40 %)
	2	China (9 %)	Australien (13 %)	Australien (12 %)	Marokko (12 %)
	3	Peru (9%)	USA (8 %)	Peru (11%)	Indien (12 %)

*Stark abhängig von Einsatz in Bohrlösungen. Durch starke Schwankungen keine exakte Angabe zu genauen Anteil möglich

Die Anwendungen der unterschiedlichen Massenrohstoffe unterscheiden sich stark. Es wird jedoch ersichtlich, dass die Elemente in verschiedenen Produkten des Alltags wie etwa Stromleitungen (Kupfer), Autobatterien (Blei), Plastikprodukten (Baryt) oder korrosionsgeschützten Metallobjekten wie Gießkannen (Zink) zu finden sind. Hierbei wird Baryt im Gegensatz zu den BM und den restlichen WKR fast ausschließlich als Industriemineral gehandelt und eingesetzt. Aus diesem Grund wird, abgesehen von einigen Abschnitten, die eher auf die Chemie abzielen, in dieser Arbeit Baryt anstelle des Bariums adressiert.

Wie die Tabelle zeigt, befindet sich die Konzentration im BTM unter den global üblichen für Erzgehalte. Diese Angabe muss jedoch kritisch hinterfragt werden, da die Profitabilität in der Bergbauindustrie von vielen wichtigen Faktoren wie etwa Infrastruktur, Preisniveau, Kuppelproduktion und Logistikkosten und nicht nur vom Gehalt eines Elements abhängt (siehe z.B. 4.1.3).

Insgesamt gehören die europäischen Länder bei keinem der aufgezählten Zielstoffe zu den größten Produzenten. Dafür sind Länder wie China, Australien und Peru häufiger vertreten. Die Produktionskonzentrierung vermittelt einen Eindruck von der Importabhängigkeit der europäischen Länder. Diese gilt auch prinzipiell für die WKR, die in Spuren im BTM enthalten sind. Tabelle 11 fasst analog zu Tabelle 10 wichtige Information für die benannten Elemente im BTM zusammen.

Tabelle 11: Übersicht über durchschnittlichen Erzgehalt, Verwendung, Herkunft ausgewählte WKR im BTM des BO. Eigene Zusammenstellung auf Basis von [125–127, 129]

Element		Cobalt	Indium	Gallium
Häufig zu finden in Mineralen von		Fe, Cu, Ni, Ag	Zn, Cu, Sn, Pb,	Al, Zn
Durchschnittlicher Erzgehalt im Abbau		0 – 1 %	1 – 50 ppm	Nicht bekannt *
Gewinnung vorrangig aus		Kupfer-Produktion	Zink-Produktion	Aluminium-Produktion
Hauptanwendungen inklusive Anteil in [%]	1	Batterien (41 %)	Flachbildschirme (55 %)	Integrierte Schaltungen (41 %)
	2	Superlegierungen (16 %)	Legierungen und Lote (10 %)	LED (25 %)
	3	Hartmetalle (10 %)	Photovoltaik (13 %)	Photovoltaik (17 %)
Wichtigste Raffinationsländer mit Anteil in [%]	1	Kongo (54 %)	China (49 %)	China *
	2	Kanada (6 %)	Südkorea (20 %)	Deutschland *
	3	China (6 %)	Japan (9 %)	UK *

* Durch kleinen, volatilen und intransparenten Markt keine genauen Angaben. Reihenfolge der Produktionsländer aus Literatur

Der Gehalt der Elemente Cobalt, Indium und Gallium in den jeweiligen Erzen ist deutlich niedriger, weswegen sie als Nebenprodukte aus anderen Produktionsprozessen (z.B. In aus Zn-Produktion) gewonnen werden. Allerdings ist der Markt für diese Elemente so klein, dass gerade Indium- und Gallium-Gehalte in Verhüttungsrückständen ignoriert werden. Noch stärker als bei den oben genannten Zielstoffen ist eine mögliche Gewinnung also nicht allein vom Gehalt im Ausgangsmaterial sondern vorrangig von dem Gehalt in Zwischenprodukten anderer Metallerzeugungsrouten (z.B. Verhüttungsrückstände) abhängig. Ihre Anwendung findet sich vor allem in verschiedenen Hightech-Produkten wie z.B. modernen Lithium-Batterien (Cobalt), LCD-Flachbildschirmen (Indium) oder integrierten Schaltungen (Gallium) mit hohen Wachstumsraten. Da die Metalle in den der Massenproduktion von z.B. Zink nachgeschalteten (hydro-)metallurgischen Prozessen anfallen, ist es sinnvoll, nicht die Förder- sondern die Raffinationsländer zu betrachten. Hier zeigt sich wieder die

Dominanz von China auf dem Rohstoffmarkt. Nur beim Gallium tauchen europäische Länder unter den Hauptproduzenten der drei genannten Spurenelemente auf.

Durch ihre teilweise hohe wirtschaftliche Relevanz in Zukunftsmärkten und eine starke Importabhängigkeit werden einige der oben genannte Elemente/Minerale als wirtschaftskritisch bezeichnet (siehe 1.1 und 4.1.4).

4 Gründe, Voruntersuchungen und Schlussfolgerungen für die Wiederaufbereitung des Bergeteichmaterials

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Für die Wiederaufbereitung von Bergeteichen lassen sich prinzipiell verschiedene Motive identifizieren und auf den Bollrich übertragen. Diese sind Umweltschäden (durch Schadstoffmobilisierung sowie Versauerung), Sicherheit (veraltete Sicherungsmaßnahmen der Bergeteiche), Ökonomische Faktoren (Rohstoffpotential, Marktentwicklungen, Kostenvorteile gegenüber konventionellen Projekten, Flächenrecycling) sowie Ressourceneffizienz und -sicherung (Versorgung mit knappen bzw. kritischen Rohstoffen). Besonderes Potential zeigt sich hinsichtlich des wirtschaftskritischen Minerals Baryt. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass das Material sich nicht mit mechanischen Aufbereitungstechniken aufbereiten lässt. Eine direkte Laugung ist zwar möglich, aber sehr aufwendig. Eine flotative Gewinnung eines Baryt- und Sulfid-Konzentrats scheint möglich. Für die Aufbereitungsprozessentwicklung werden die Ziele Rückstandsminimierung, Schadstoffentfernung sowie Wertstoffgewinnung definiert.

In diesem Kapitel sollen wesentliche Gründe für die Wiederaufarbeitung von BT genannt und kurz auf den BT BO übertragen werden (4.1). Anschließend werden vorangegangene Arbeiten sowie aktuelle Voruntersuchung zur WA des BT BO zusammengefasst (4.2). Abschließend werden wesentliche Schlussfolgerungen für die WA beschrieben (4.3).

4.1 Gründe für die Wiederaufbereitung

Die in der Literatur thematisierten Gründe für die WA von anthropogenen Lagerstätten sind sehr vielfältig und hängen stark von verschiedenen Faktoren aus den Bereichen Wirtschaft, Gesellschaft, Technik und Umweltschutz ab. Burlakovs et al. verfassten 2016 eine umfangreiche Metastudie zur Motivation für den Rückbau anthropogener Lagerstätten in den letzten Jahrzehnten [130]. Die Studie fokussierte sich zwar auf konventionelle Deponien, jedoch können die grundsätzlichen Annahmen und Ergebnisse von dem einen zum anderen anthropogenen Ablagerungstypus übertragen werden. Die Autoren nennen folgende Hauptmotivationen für den Rückbau:

1. die Rückgewinnung von Rohstoffen und Energie
2. die technischen Verbesserungen der Ablagerungen (z.B. Stabilität)
3. die Reduktion von Umweltverschmutzung/Emissionen
4. die Rekultivierung sowie
5. das Flächenrecycling

Hierbei sind unterschiedliche Hauptgründe für die Durchführung in verschiedenen Weltregionen dokumentiert worden. Dies zeigt, dass die Gründe für einen Rückbau nicht absolut und übertragbar, sondern kontextabhängig sind. So wurden die Projekte im asiatischen Raum hauptsächlich aufgrund von Rohstoff- und Energierückgewinnung durchgeführt. In Nordamerika konnten die meisten Projekte vorrangig auf das Flächenrecycling und die Verschmutzungsreduktion zurückgeführt werden. In Europa zeigte sich ein Schwerpunkt auf der technischen Verbesserung, Rekultivierung und sonstigen Gründen. Insgesamt konnten also verschiedene Motivationen identifiziert werden.

Ebenso zeigte sich, dass der Mehrwert durch die Projekte nicht nur auf monetäre Aspekte reduziert werden kann, wenn andere Werte, wie etwa der Umweltschutz, gesellschaftlich honoriert werden. Auch andere Autoren zeigten auf, dass der Mehrwert zum einen in anderen Wertigkeitsdimensionen stattfindet oder auch indirekt mit einer Wiederaufbereitung zusammenhängt (z.B. Nachnutzung der Fläche). Jedoch ist diese weiterführende Wertschöpfung schwierig zu bemessen und mit Geldströmen gleichzusetzen [131–133].

Klar ist jedoch, dass aus den verschiedenen Hauptmotivationen auch entsprechende, prinzipiell unterschiedliche Motivationskategorien und damit Paradigmen im Umgang mit anthropogenen Ablagerungen abgeleitet werden können. Welche Paradigmen, Ziele und damit Wertanerkennung bei einem Wiederaufbereitungsprojekt gültig sind, hängt stark von den entscheidenden Akteuren, wirtschaftlichen sowie gesellschaftlichen Aspekten ab. Eine besondere Bedeutung spielt hierbei nach Burlakovs et al. eine übergreifende Definition des Begriffs der Wertschöpfung in diesem Kontext [130]. Abbildung 28 verdeutlicht, dass mit einer steigenden Nachhaltigkeit der anvisierten Rückbaumotivationen die Komplexität der Projekte und die Komplexität der Wertbeurteilung ansteigt.

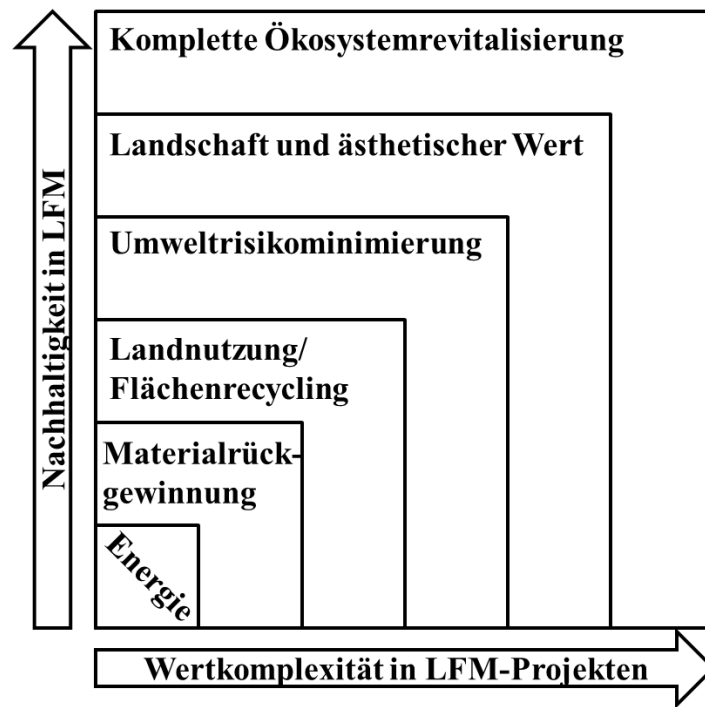


Abbildung 28: Übersichtsdigramm der verschiedenen, vereinfachten Paradigmen bei der Wiederaufbereitung/dem (Re-) Mining von anthropogenen Ablagerungen (LFM: Landfill mining) nach Burlakovs et al. [130]

Bergeteiche sind aufgrund ihres Hintergrunds und ihrer Beschaffenheit nur bedingt mit den konventionellen, in den Veröffentlichungen von Burlakovs et al. schwerpunktmäßig behandelten Deponien vergleichbar. Dadurch, dass sie häufig größer sind, sich i.d.R. nicht direkt in dicht besiedelten Regionen befinden und teilweise höhere Wertstoffkonzentrationen als konventionelle Deponien haben, liegt der Fokus häufig schwerpunktmäßig auf der Materialrückgewinnung [11, 13, 18]. Dadurch, dass der BT BO sich jedoch sehr nah am städtischen Umfeld befindet, trifft dies in diesem Fall nicht zu. Deshalb sollten zumindest die Dimension der Landnutzung sowie Umwelt- und Sicherheitsgefahren zwingend mitbetrachtet werden.

Aufgrund der starken Parallelen zu konventionellen Bergbauaktivitäten erscheint es sinnvoll, etablierte Werkzeuge und Systematiken für die Betrachtung von WA-Projekten von BT zu nutzen. Es gibt eine Vielzahl an Publikationen zum nachhaltigen Bergbau [2, 9, 10, 10, 17, 134–136]. An dieser Stelle soll ein Nachhaltigkeitskonzept von Laurence genutzt werden, welches neben den von der UN definierten und allgemein akzeptierten Säulen der Nachhaltigkeit Wirtschaft, Umwelt und Gesellschaft zwei weitere Aspekte einbringt, die häufig zur Beendigung von Bergbauoperationen (d.h. fehlender Nachhaltigkeit) führen [134]. Aus zahlreichen Studien ergänzte er die Rohstoffeffizienz (wie lange kann das Rohstofflager abgebaut werden, wie werden bestehende Lager geschont?) und die Sicherheit (Wie kann die Sicherheit der Menschen und Umwelt gewährleistet werden?). Abbildung 29 fasst die verschiedenen Nachhaltigkeitsdimensionen zusammen.

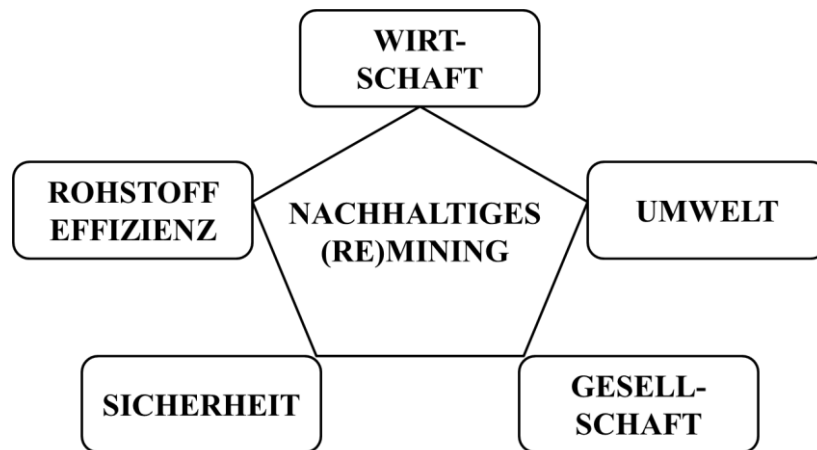


Abbildung 29: Dimensionen der Nachhaltigkeit im (Re-)Mining. Verändert nach Laurence [134]

Hinsichtlich des sulfidischen BTM stehen derzeit vorrangig Umwelt- oder Sicherheitsprobleme, Ressourceneffizienz und -strategie sowie Wirtschaftlichkeitsfragen im Vordergrund [3, 10–12, 137]. Dies liegt, wie oben dargestellt, auch an der teilweise hohen Wertkomplexität alternativer Betrachtungsdimensionen (z.B. gesellschaftliche Nachhaltigkeit und Akzeptanz, Ökosystemrevitalisierung), deren vollumfängliche Betrachtung über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Genannte Fragestellungen müssen inter- und transdisziplinär behandelt und bearbeitet werden. Im Folgenden werden die Aspekte Umwelt, Sicherheit, Ökonomie und Ressourceneffizienz- sowie -strategie als konkrete und dominierende Motivationen zur WA von sulfidischen Bergeteichen kurz diskutiert und auf den BT BO übertragen.

4.1.1 Umwelt

BT können über verschiedene Arten mit der Umwelt in Wechselwirkung treten, wodurch Schadstoffe aus den BT austreten und über die Umweltmedien oder die Nahrungsketten den Menschen erreichen können [12]. Hierzu zählen sowohl die Luft (Gase, Staub) [138, 139], Lebewesen (Bakterien, Insekten, Vögel) [139, 140] als auch Wasser (mobilisierte Stoffe, AMD) [10, 11, 141]. Schadstoffe können sowohl die enthaltenen Chemikalien als auch Elemente/Mineralien sein [11].


Bei dem sulfidhaltigen, feuchten BTM stellt das größte Problem oftmals die AMD-Bildung und anschließende Mobilisierung von enthaltenen Schadstoffen in Form von Schwermetallen dar, weswegen im Folgenden vor allem diese beiden Umweltrisiken unten dargestellt werden. Von besonders großer Bedeutung ist die Vermeidung der Schadstofffreisetzung, wenn sich in den sulfidischen Rückständen hochgradig umweltschädliche Substanzen wie etwa As, Cd, Hg, Pb oder Tl (allesamt im BT BO enthalten) befinden. Auf die Freisetzung durch einen Austrag aus dem Bergeteich in die Umgebung wird im weiteren Text nicht weiter eingegangen, da deren Vermeidung eher geo-/bautechnischer Natur (Abdichtung, Feuchthaltung) ist. [11]

AMD entsteht bei Oxidation von sulfidischen Mineralien durch verschiedene Effekte. Die wichtigsten Wirkprinzipien sind hierbei folgende [141, 142]:

- Oxidation durch Sauerstoff (abiotische, direkte Oxidation)
- Oxidation durch Sauerstoff, in Anwesenheit von Mikroorganismen (biotisch, direkte Oxidation)
- Oxidation durch Sauerstoff und Eisen (abiotisch, indirekte Oxidation)
- Oxidation durch Sauerstoff und Eisen, in Anwesenheit von Mikroorganismen (biotisch, indirekte Oxidation)

Sulfidisches Eisen spielt bei der Oxidation und damit AMD-Bildung aus verschiedenen Gründen eine entscheidende Rolle. Hierzu zählt die oftmals große Masse in BT, die Fähigkeit von Eisen, sowohl zwei- als auch dreiwertige Kationen und damit ein starkes Oxidationsmittel zu bilden, die gute Löslichkeit, die hohe Säureproduktion bei der Umwandlung und schließlich niedrige Resistenz gegen Oxidation [16, 141, 142]. Prinzipiell können jedoch auch andere Sulfide oxidiert werden und damit zur AMD-Bildung (und ggf. Schadstoffmobilisierung) beitragen, wie Tabelle 12 zeigt. Im Folgenden wird jedoch ausschließlich weiter auf die AMD-Bildung durch die Oxidation von Eisensulfiden, wie in der Übersichtsveröffentlichung von Dold [141] beschrieben, eingegangen, da Eisensulfid durch seinen meist großen Anteil an sulfidischen BTM eine wichtige Rolle spielt.

Tabelle 12: Resistenzen von sulfidischen Mineralen gegenüber der Oxidation. Adaptiert von Lindsay et al. [142] auf Basis von Moncur et al. [143]

Mineral	Summenformel	Resistenz gegen Oxidation
Pyrrhotin	FeS	niedrig
Galenit	PbS* ¹	
Sphalerit	ZnS* ²	
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	
Markasit	FeS ₂	
Pyrit	FeS ₂ *	
Chalkopyrit	CuFeS ₂ *	
Molybdänit	MoS ₂	Hoch

* Im BTM des BO in nennenswerten Mengen enthalten ¹Oxidation größtenteils zum unlöslichen PbSO₄

²Zunächst partielle Passivierung durch Cu- und Pb-Ionen

Die Oxidation des weitverbreitetsten Eisensulfidminerals Pyrit erfolgt über mehrere Schritte und führt je nach Umgebungsbedingungen zur Bildung von (meta-)stabilen Eisenverbindungen wie Ferrihydrit, Schwertmannit, Goethit, Jarosit und Hämatit. Die Oxidation von Pyrit besteht aus drei parallel ablaufenden Hauptreaktionen, die im Folgenden beschrieben und als Formeln dargestellt werden sollen:

Zunächst wird der Schwefel oxidiert und das Eisen gelöst. In diesem Schritt werden Protonen freigesetzt, die den pH-Wert senken.



Ebenso wird Eisen durch Sauerstoff von Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert. Die Fe^{3+} -Ionen beeinflussen das Oxidationspotential stark und können gerade bei niedrigem pH-Wert und abiotischen Bedingungen die Oxidation von Pyrit massiv beschleunigen.



Die Fe^{3+} -Ionen sind Grundlage für die Bildung und das Ausfallen verschiedener Eisenminerale (siehe oben). Bei der Bildung dieser Minerale (v.a. Eisenhydroxid) wird eine große Menge an freier Säure gebildet.



Durch die beschriebenen Reaktionen werden pro Mol Pyrit in Abhängigkeit von dem Fällungsprodukt bis zu vier Mol H^+ -Ionen freigesetzt, was zu einer starken Versäuerung und damit zur Beschleunigung der genannten Prozesse sowie einer für die meisten Schwermetalle gesteigerten Löslichkeit und damit Mobilisierung führt.

Die Reaktionen sind stark abhängig von Acidität (pH-Wert), Temperatur, Oxidationspotential (Eh-Wert), der Partikelgröße und der Konzentration von Fe^{3+} -Ionen. Einen weiteren großen Einfluss hat die Gegenwart von Mikroorganismen wie etwa *Acidithiobacillus ferrooxidans* oder *Leptospirillum ferrooxidans*, die durch die Oxidation von Eisen aus Sulfiden Energie gewinnen und die Reaktion so gewissermaßen katalysieren. Wie oben beschrieben, können auch andere sulfidische Minerale oxidiert werden. Dies führt direkt und indirekt zum Auflösen und Mobilisieren von schädlichen Schwermetallen. Die negativen Effekte der AMD-Bildung können durch verschiedene Maßnahmen unterbunden oder minimiert werden. Hierzu zählt die Entfernung der Sulfidbestandteile, der Zusatz an Neutralisationsmittel zum Ausfällen der gelösten Schwermetalle und Anheben des pH-Werts, die Abdichtung der BT um den Austritt zu vermeiden, das Einbringen von Reduktionsmitteln, das Verhindern von Lufteintritt z.B. durch Abkapseln der BT oder Partikel [11, 12, 19, 141–144].

Der BT BO enthält sowohl aufgrund seines hohen Sulfidanteils als auch der Schadstoffe ein hohes Umweltgefährdungspotential. Dieses wird im Rahmen der Arbeit weder genauer quantifiziert noch experimentell untersucht.

Es ist nicht offiziell bekannt, ob es derzeit zu Austrägen von Feststoffen oder AMD aus dem BT BO kommt. Aufgrund der fehlenden Basisabdichtung ist dies zumindest für die Zukunft nicht auszuschließen. So gibt es bereits ungeprüfte Aussagen über unterirdisch aufgefundenenes BO-Material

außerhalb des BT. Dieses könnte jedoch auch auf anderem Wege dorthin gelangt oder falsch zugeordnet sein. Um negative Umweltauswirkungen zu vermeiden, müssen, so lange das Material sich vor Ort befindet, die technischen Schutzmaßnahmen aufrechterhalten werden und kontinuierlich auf den neuesten Stand der Technik aktualisiert werden.

4.1.2 Sicherheit

Zahlreiche BT-Schadensfälle (v.a. durch Dammbrüche) wurden in den vergangenen hundert Jahren dokumentiert [11, 12]. Der Austrag von Material in die Umwelt verstärkt die oben angesprochenen Umweltprobleme und erschwert eine Eingrenzung der Schadstoffe beträchtlich [12]. Es kann weiterhin zu einer direkten Gefährdung des Lebens beim Versagen von technischen Bauwerken wie BT-Dämmen kommen. Davies und Martin haben die bekannten Vorfälle der Jahre 1968 – 2009 ausgewertet und kommen zu dem Schluss, dass es weltweit pro Jahr ca. 2 - 4 schwere BT-Dammzwischenfälle gibt [145]. Die Dunkelziffer könnte jedoch noch viel höher liegen. Dabei sind statistisch überdurchschnittlich oft aktiv genutzte BT während Rohstoff-Preispeaks sowie BT-Dämme der „Upstream“-Bauart (siehe Abbildung 30) betroffen [12, 137, 145]. Eine ständig aktualisierte Übersicht über verschiedene, größere BT-Damm-Unglücke findet sich auf dem Online-Auftritt des WISE Uranium Projects [146]. Aktuelle und bekannte Beispiele der letzten beiden Jahrzehnte sind die Bergeteichunglücke in Brasilien (2019 & 2015), Ungarn (2010) und Rumänien (2000).

Abbildung 30 zeigt die drei prinzipiellen Aufbau- bzw. Aufstockungsansätze von Bergeteichdämmen.

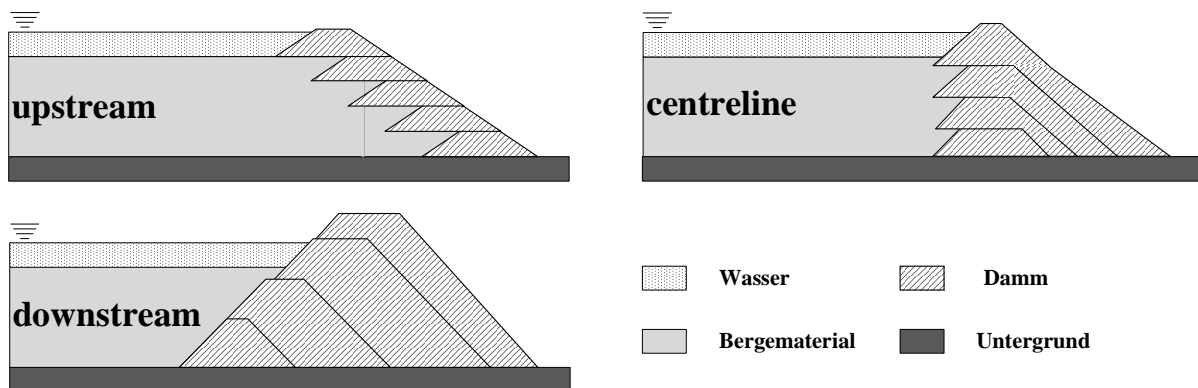


Abbildung 30: Prinzipieller Aufbau von BT-Dämmen. Eigene Darstellung nach [12]

Die Upstream-Bauart, in welcher die Dämme nach dem Auffüllen des BT (teilweise mit BTM) erhöht werden und hiernach auf altem BTM stehen, wurde auch beim BT BO angewendet (siehe 3.3). Zwar stellen Upstream-Dämme die kostengünstigste Dammbauweise dar, aber sie haben auch die größte Versagenswahrscheinlichkeit [12]. Im Folgenden sollen die häufigsten Ursachen genannt werden, die ein Versagen der Damm-Konstruktion verursachen können [11]. Hierbei sind allgemeine Fehler bei der Errichtung von Bauten wie etwa Materialversagen oder Planungsfehler nicht miteingeschlossen.

- Fließendes Material: Im Falle von Erdbeben, Erdfällen, Explosionen oder anderen starken Vibrationen kann sich das meist feinkörnige und an Wasser übersättigte BTM verflüssigen,

sodass die Statik des BT nicht mehr stabil ist. Durch den Aufbau der Dämme auf das BTM sind Dämme der Upstream-Bauart hierfür am anfälligsten.

- Schneller Aufbau der Dämme: Wenn Upstream-Dämme zu schnell erhöht werden, können sehr hohe interne Porendrucke in dem BTM entstehen, die die Dammstabilität negativ beeinflussen.
- Fundamentfehler: Falls das Fundament zu schwach für die Auflast des BT oder gängig ist, und wenn sich Bodenbewegungen (Erdfälle) ergeben, kann die (möglicherweise plötzliche und heftige) Bewegung Spannungen auf den Damm ausüben und so beschädigen. Dies kann auch zur Verflüssigung von Material führen (siehe oben).
- Hohe Wasserniveaus: Bei falscher Betriebsführung oder externem Wassereinlauf kann die Dammkuppe durchweichen und Wasser unkontrolliert über die Dammkrone laufen. Dies kann zu Erosion und dem Zusammenbruch des Damms führen.
- Starke Sickerwasserbildung: Durch Sickerwasserbildung kann entlang des Dammes Materialerosion auftreten. Diese kann zu der direkten Beschädigung des Fundaments oder der Dämme sowie dem Eintreten der anderen Schadensfälle führen. Unter Umständen kann AMD diesen Prozess beschleunigen.

Wie oben erwähnt, wurde der Damm des BO upstream errichtet, wodurch er potenziell anfällig für Materialverflüssigung und Bewegungen ist. Aufgrund der Verwendung als Regenrückhaltebecken, fehlender Bodendichtung und Karst könnte die Dammstabilität in Zukunft kompromittiert werden.

4.1.3 Ökonomie

In diesem Abschnitt wird zunächst aufgezeigt, warum bei der WA von BT die konventionelle Einschätzung der Wirtschaftlichkeit nicht zielführend ist und wie wesentliche Faktoren miteinbezogen werden können (4.1.3.1). In den darauffolgenden Abschnitten wird anhand des entwickelten, vereinfachten Modells der verschiedenen Einflussfaktoren für den BT BO eine Abschätzung abgegeben.

4.1.3.1 Ökonomische Grundüberlegungen bei Bergeteichwiederaufbereitungsprojekten im Vergleich zu konventionellem Bergbau

Die Wirtschaftlichkeit ist bei den meisten Projekten heutzutage durch die Ökonomisierung aller Lebensbereiche die ausschlaggebende Größe. Dies gilt gerade für die meist privatwirtschaftlich organisierten Akteure im Rohstoffmarkt. Da viele verschiedene Aspekte in die wirtschaftliche Beurteilung eingehen, soll an dieser Stelle mithilfe eines einfachen Modells zunächst verdeutlicht werden, was die Hauptkosten und -erlöse bei BT-WA-Projekten sind. Der erste Grund hierfür ist, dass die prinzipiell unterschiedliche Ausgangssituation im Vergleich zum Abbau von konventionellen Lagerstätten verdeutlicht werden soll. Weiterhin dient das Modell der strukturierten Darstellung von

möglichen ökonomischen Treibern bei BT-WA-Projekten in den folgenden Abschnitten. Natürlich ist das hier aufgestellte Modell eine starke Vereinfachung, hilft jedoch beim Verständnis der grundsätzlichen ökonomischen Motivation von BT-WA-Projekten.

Vereinfacht wurden konventionelle Erzabbauprojekte die längste Zeit der Menschheitsgeschichte abgesehen von strategischen Entscheidungen (z.B. Waffenproduktion) dann durchgeführt, wenn die operativen Gewinne durch den Verkauf von Produkten (Erz, Metall, Metallprodukte) die operativen Kosten sowie die nötigen Investitionen überstiegen und so ein Gewinn erzielt werden konnte. Im Laufe des letzten Jahrhunderts entwickelten sich im Bergbau analog zu anderen Bereichen der Wirtschaft weitere Zieldimensionen, wie etwa Arbeitssicherheit und Umwelt. Diese Zieldimensionen werden in der ökonomischen Betrachtung mit eingepreist. Im Beispiel des Umweltschutzes bedeutet dies, dass nach externen Vorgaben z.B. Rahmenbedingungen und Grenzwerte definiert werden, diese von den Bergbauunternehmen in konkret notwendige Maßnahmen wie z.B. technische Abwasserreinigung übersetzt und damit in die Kostenrechnung eingepreist werden müssen.

Aus diesen Faktoren kann, wenn genügend Informationen zur Verfügung stehen, errechnet werden, ob eine Gesamtoperation profitabel ist oder nicht. Nur in dem Fall, dass eine Gesamtoperation profitabel ist, würde sie durchgeführt. Dies bedeutet konkret auf Bergbauaktivitäten übertragen, dass ein Unternehmen die Ausbeutung einer Lagerstätte nur dann in Erwägung zieht, falls Profit erwartet wird. Sollte dies nicht der Fall sein und eine Bergbauaktivität nicht gestartet werden, so entstehen dem potenziellen Investor in der Regel zumindest keine großen weiteren Kosten.

Beim Rückbau von anthropogenen Lagerstätten wie BT oder allgemeiner Bergbaualtlasten können zu dem vorgestellten Modell einige ökonomische Einflussgrößen dazukommen, die die konventionelle Betrachtungsweise wesentlich erweitern. Grundannahme ist hierbei, dass anthropogenen Lagerstätten als technischem Bauwerk und künstlichem Boden ein gewisses Risiko innewohnt und Nachsorge nötig ist (siehe beispielsweise 4.1.1 & 4.1.2).

Dadurch, dass anthropogene Lagerstätten menschengemacht sind, gibt es weiterhin haftbare Akteure, für die die Vermeidung von zukünftigen Kosten (z.B. durch Instandhaltung, kritische Vorfälle und Sanierung) einen positiven ökonomischen Anreiz besitzt. Diese Kosten fallen unter Umständen auch an, wenn kein Ab- oder Rückbau erfolgt. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist das Anfallen von hohen Deponierungskosten, falls ein schadstoffhaltiger Bergeteich z.B. aus Sicherheitsgründen rückgebaut werden muss. Eine logische Schlussfolgerung daraus ist, dass im Gegensatz zu konventionellen Bergbauaktivitäten ein Abbau von Bergbaualtlasten ökonomisch auch in dem Fall, dass der Betrieb bezuschusst werden muss, sinnvoll sein kann, vorausgesetzt, dass die zukünftigen Kosten gesenkt werden können. Die eingesparten Kosten werden in der Betriebswirtschaftslehre häufig als Opportunitätsverluste bezeichnet [147]. Ebenso schützt die Entscheidung gegen einen Abbau (oder anderer Maßnahmen) im Gegensatz zu konventionellen Lagerstätten nicht vor anfallenden Kosten. Eine

Entscheidung zur WA kann auch im Zusammenhang mit einer Sanierungs-/oder Stabilisierungstätigkeit erfolgen, in welchem Fall eine reine Profitfokussierung ohnehin wenig zielführend ist.

Der oben genannten Aspekt der nach dem Abbau weiterlaufenden Kosten wird in Deutschland z.B. im Kontext der Steinkohlebergbaunachsorge unter dem Begriff der Ewigkeitskosten diskutiert, die dauerhaft anfallen werden. Obgleich eine Kalkulation von Kosten, die auf unbegrenzte Zeit anfallen, unmöglich ist, kann davon ausgegangen werden, dass die anfallende Summe schnell hohe Beträge erreicht. Die Ewigkeitskosten werden durch technologischen Fortschritt und neue Erkenntnisse zur Bedrohungslage ständig nach oben korrigiert. [148, 149]

Eine vereinfachende Illustration der beschriebenen ökonomischen Hauptfaktoren findet sich in Abbildung 31.

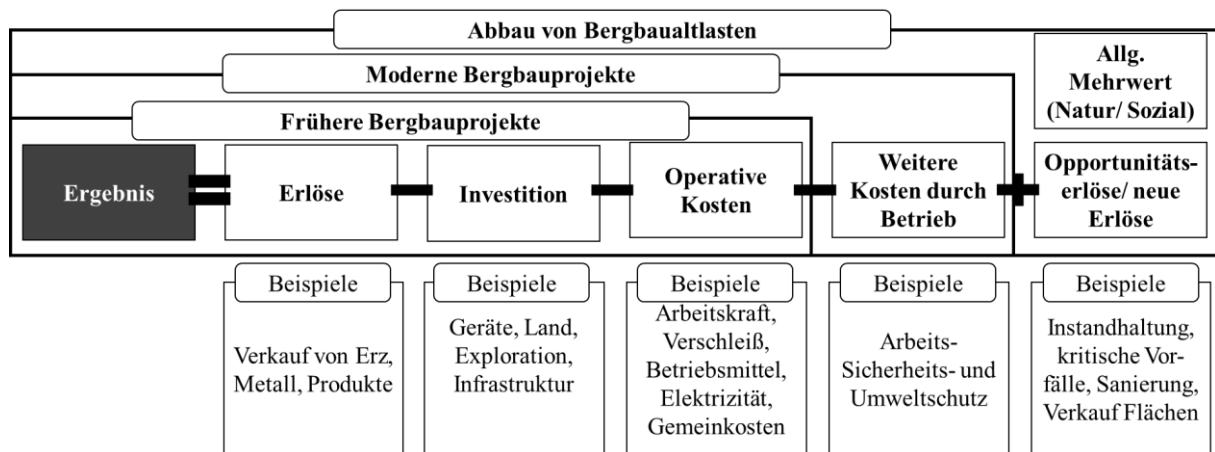


Abbildung 31: Vereinfachte Zusammenfassung der ökonomischen Hauptfaktoren beim Abbau von konventionellen Bergbauprojekten und Bergbaualllasten

Da für die genaue und quantitative Bewertung der einzelnen Hauptfaktoren viele Informationen sowie ein abgeschlossenes Gesamtkonzept nötig sind, sollen im Folgenden jeweils nur einige wichtige Beispiele herausgehoben und wichtige Faktoren vorgestellt werden. An dieser Stelle wurde die Perspektive eines einzelnen, unternehmerischen Akteurs eingenommen. Volkswirtschaftlich/gesamtgesellschaftlich können über die genannten Aspekte hinaus noch deutlich mehr aufgezeigt werden. Hierzu zählen neben externalisierten Kosten wie etwa durch Gemeingüterverbrauch (Luft, Wasser, Boden), der ökologische Fußabdruck auch der Einfluss auf abhängige Industrien/Gewerke, Mehrwert durch eine Ökosystemrevitalisierung und das Flächenrecycling etc (4.1).

4.1.3.2 Erlössituation

Die Erlöse im Falle von Rohstoffprojekten werden im Wesentlichen durch den Verkauf von Produkten generiert. Bei der ökonomischen Bewertung von Bergbaualllasten und der möglichen WA stehen also die gewinnbaren Rohstoffe im Mittelpunkt. Die potenziellen Produkte finden sich in den

Bergbauaktlasten, da eine Gewinnung zum Zeitpunkt der vorherigen Aktivitäten aus wirtschaftlichen und/oder technischen Gründen nicht möglich war [150]. Um festzustellen, ob eine Gewinnung nun im Vergleich zu früheren Bergbauaktivitäten höhere Erlöse verspricht, müssen Nachfrage- und Preisentwicklung sowie die neuen technischen Möglichkeiten zur Gewinnung neuer Produkte betrachtet werden. Im Folgenden sollen die Haupteinflüsse für Produkterlöse allgemein erläutert und dann auf die potenziellen Zielstoffe im BT BO exemplarisch übertragen werden. Produkterlöse sind vorrangig abhängig von den Rohstoffpreisen sowie der Nachfrage. Zwar sind vor allem die Preise zumindest kurzfristig äußerst volatil, dennoch lassen sich einige Tendenzen und Aussagen festhalten.

Prinzipiell hat die Nachfrage nach den meisten mineralischen Rohstoffen in den letzten Jahrzehnten zugenommen, was bei gleichzeitig steigender Komplexität der Erzlagerstätten sowie sinkenden Erzgehalten zu tendenziell steigenden Gewinnungskosten und damit Rohstoffpreisen führte [3, 8]. Allein in den Jahren 2003 - 2013 hat die durchschnittliche Erzkonzentration laut Calvo et al. in Kupferminen um 25 % abgenommen (untersuchte Kupferminen waren für 32 % der Weltproduktion verantwortlich). Auch wenn es technologische Fortschritte gab, schlägt sich das prinzipiell auch in gestiegenen Rohstoffpreisen nieder. Abbildung 32 illustriert die sinkenden Erzgehalte für Kupfer-, Nickel- und Uran-Erze in Australien.

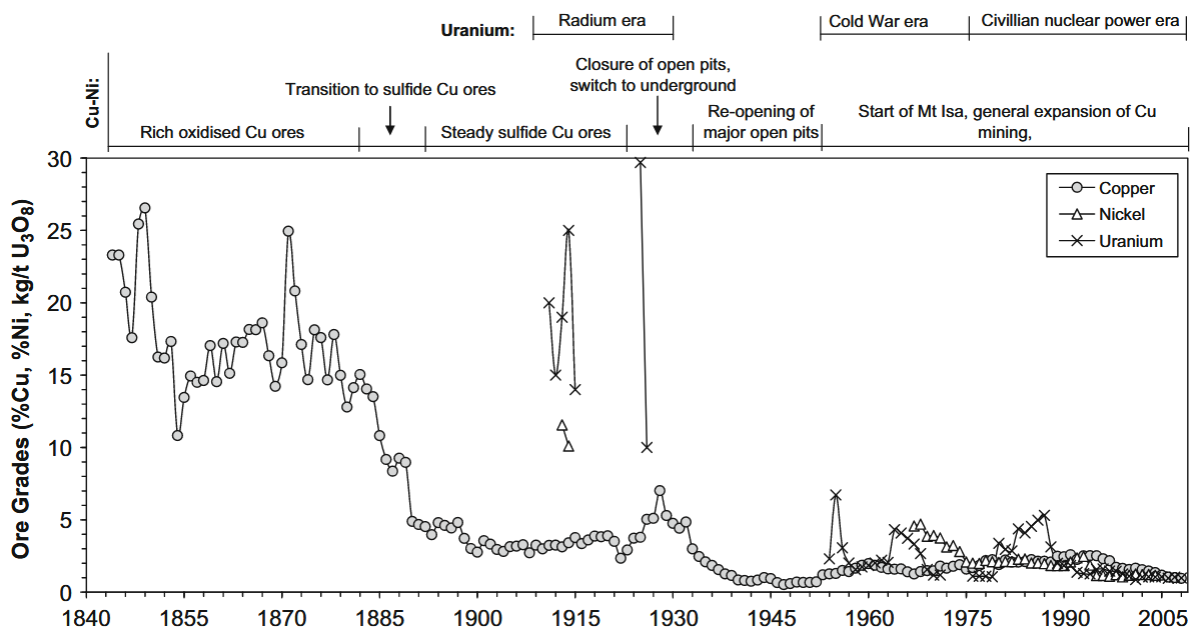


Abbildung 32: Historische Entwicklung von Erzgehalten in Australien Bildzitat aus Mudd [151]

Die generelle Preisentwicklung von verschiedenen Metallen im Vergleich zum Gesamtwarenmarkt in den letzten Jahrzehnten kann recht deutlich aus Abbildung 33 abgelesen werden.

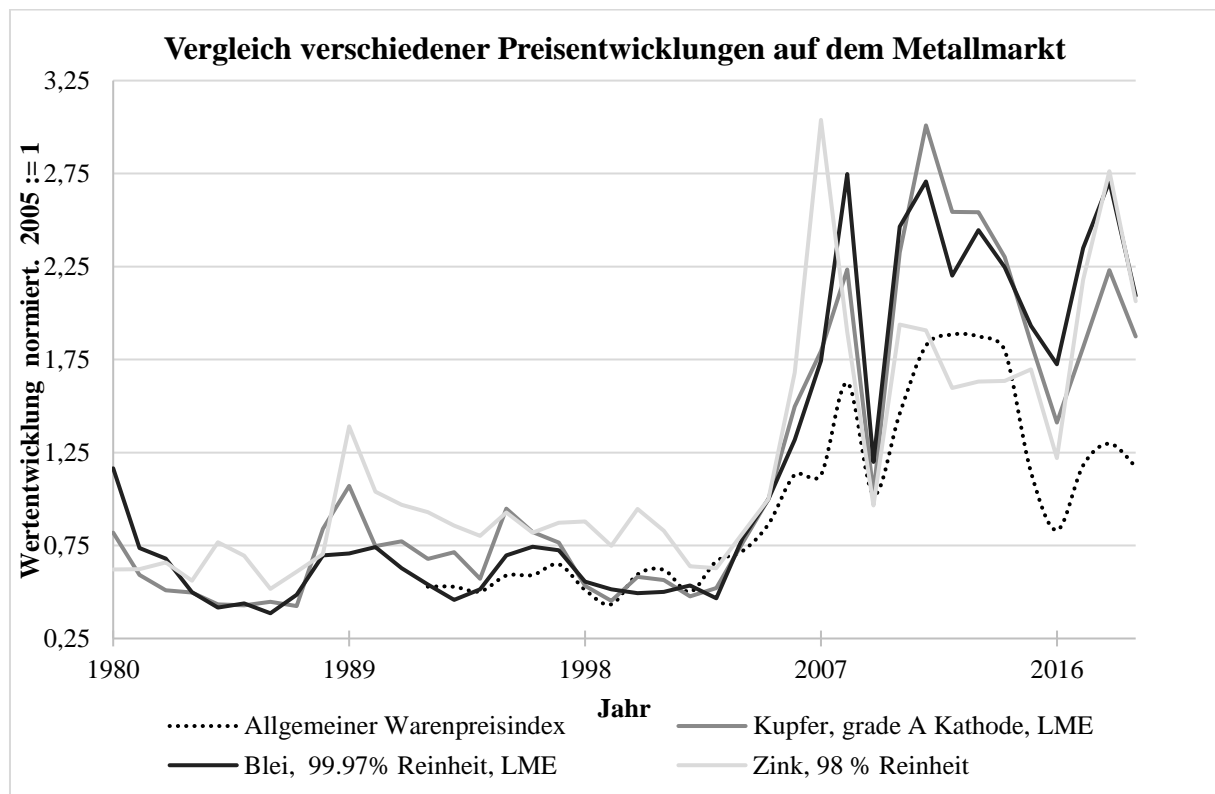


Abbildung 33: Preisentwicklung ausgewählter Rohstoffpreise sowie Indices von Januar 1980 bis Juni 2017.
Berechnungsbasis 2005 (2005 := 1). Eigene Darstellung auf Basis der Daten von IMF [152]

Zwischen den Jahren 1980 – 2000 herrschten relativ stabile Preise für verschieden Rohstoffgüter vor, die aber danach stark angestiegen sind. Für Bergbaualllasten bedeutet dies, dass die enthaltenen Restmetalle möglicherweise in der Zwischenzeit große Wertsteigerungen erfahren haben, die den Abbau profitabel machen können. Preise sind jedoch sehr volatil und von vielen Faktoren abhängig. Neben dem Marktpreis kann auch die gestiegene Nachfrage an sich das Interesse an zuvor nicht gewonnenen Rohstoffen anfeuern [3, 93]. Sehr deutlich ist diese Entwicklung für verschiedene Materialien, die für den Einsatz in modernen Produkten benötigt werden und die teilweise vor wenigen Jahrzehnten noch kaum gewonnen worden sind. Als Beispiel dient hier das im BT BO vorkommende Indium, das seit dem Durchbruch der LCD-Technologie in Bildschirmen immer mehr nachgefragt wird.

4.1.3.2.1 Wert- und Nachfrageentwicklung am Beispiel des Bergeteichs Bolrich

Im BT des BO finden sich nach Abschnitt 3.4 vor allem die potenziell wertstoffhaltigen sulfidischen Minerale Bleiglanz, Zinkblende und Chalkopyrit. Dazu kommen als WKR (siehe 4.1.4) Baryt, Indium, Gallium und Cobalt. Wie zuvor erläutert, sind Preisentwicklung, Preisniveau und Nachfrage der Wertstoffe wesentliche Treiber und sollen daher für die genannten Minerale bzw. die entsprechenden Metalle aufgeführt werden. Aufgrund des verwendeten historischen Datensatzes von Kelly und Grecia [153] gehen die Ausführungen nur bis zum Jahre 2015, die Preise entwickelten sich danach jedoch weiterhin steigend. Anfangsjahr der Vergleiche ist jeweils 1985, also kurz vor der Schließung des Bergwerks Rammelsberg, um einen Vergleich zwischen den Marktdaten zum Zeitpunkt der Einleitung der Berge und heute zu ermöglichen.

Tabelle 13 fasst wesentliche Preisdaten für die genannten Zielstoffe zusammen. Hinsichtlich des Marktpreises sind aktuell Indium und Gallium die mit Abstand teuersten (> 300.000 \$/t) und Baryt der günstigste identifizierte Wertstoff (< 150 €/t). Es ist deutlich zu sehen, dass die niedrigsten Marktpreise für die Zielstoffe, außer für Gallium, Ende der Achtziger bis Anfang der Neunziger des letzten Jahrhunderts zu finden sind. Die maximalen Preise können zwischen den Jahren 2005 und 2013 verzeichnet werden. Teilweise sind Preissteigerungen um 500 % wie beim Indium zwischen dem Jahr 1985 und 2015 zu konstatieren. Dies zeigt, dass im Falle des BO die im BTM enthaltenen Stoffe unter heutigen Bedingungen deutlich mehr wert sind als bei ihrer Einlagerung.

Tabelle 13: Weltmarktpreise der ausgewählten Zielmetalle/-verbindungen zwischen 1985 und 2015 in der Übersicht.
Horizontale Reihenfolge: Preise im Jahr 2015. Eigene Darstellung auf Basis der Daten von Kelly und Grecia [153]

Name	Indium	Gallium	Cobalt	Kupfer	Zink	Blei	Baryt
Max. Preis in \$/t	946.000	688.000	68.400	8.950	3.500	2.730	135
im Jahre	2005	2011	2008	2011	2006	2007	2013
Min. Preis \$/t	83.900	317.000	14.700	1.460	838	421	39
im Jahre	1986	2015	1987	1986	1986	1985	1994
Preis 2015 in \$/t	520.000	317.000	29.200	5.650	2.110	2.010	129
Steigerung 1985-2015	6,1	0,7	1,2	3,8	2,4	4,8	3,0

Im zeitlichen Verlauf (Abbildung 34 und Abbildung 35) zeigt sich die für Rohstoffpreise typische Volatilität. Diese ist bei den hochpreisigen Metallen mit geringer Marktgröße besonders ausgeprägt (siehe Abbildung 34). Dies liegt an der starken Nachfragesteigerung, dem kleinen Markt, Spekulation und der unelastischen Produktion. Die genannten Metalle sind allesamt Nebenprodukte aus anderen Rohstoffgewinnungsprozessen (z.B. Indium aus Zinkindustrie, siehe 3.5) in deren Kontext sie meist nur einen kleinen Deckungsbeitrag zum gesamten Betriebsergebnis liefern. Die Produktionskapazitäten werden daher bei schwankender Nachfrage bzw. Preisen nicht so schnell angepasst, wie bei anderen Produkten [5]. Trotz der Volatilität kann eine langfristige Preissteigerung festgestellt werden.

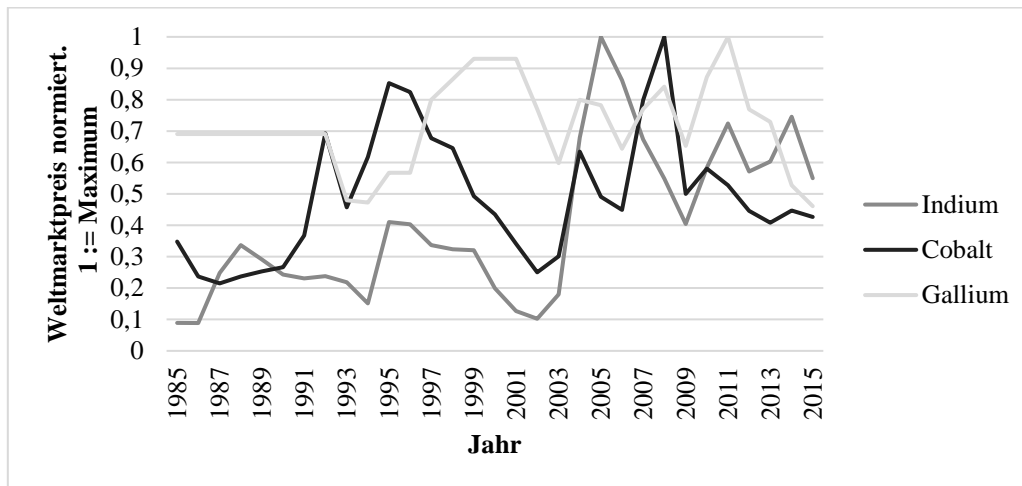


Abbildung 34: Visualisierung der normierten Weltmarktpreisentwicklung für Indium, Cobalt und Gallium zwischen 1985 und 2015. Maximalwert:= 1 nach Tabelle 13. Eigene Darstellung auf Basis der Daten von Kelly und Grecia [153]

Bei den Massenmetallen Kupfer, Blei, Zink sowie dem Industriemineral Baryt zeigt sich eine starke Preissteigerung ab Mitte des ersten Jahrzehnts des neuen Jahrtausends (bis auf die Finanzkrise 2009), wobei die Preise teilweise inzwischen wieder nachgeben (siehe Abbildung 35). Die Volatilität ist deutlich geringer als bei den vorher beschriebenen Zielstoffen.

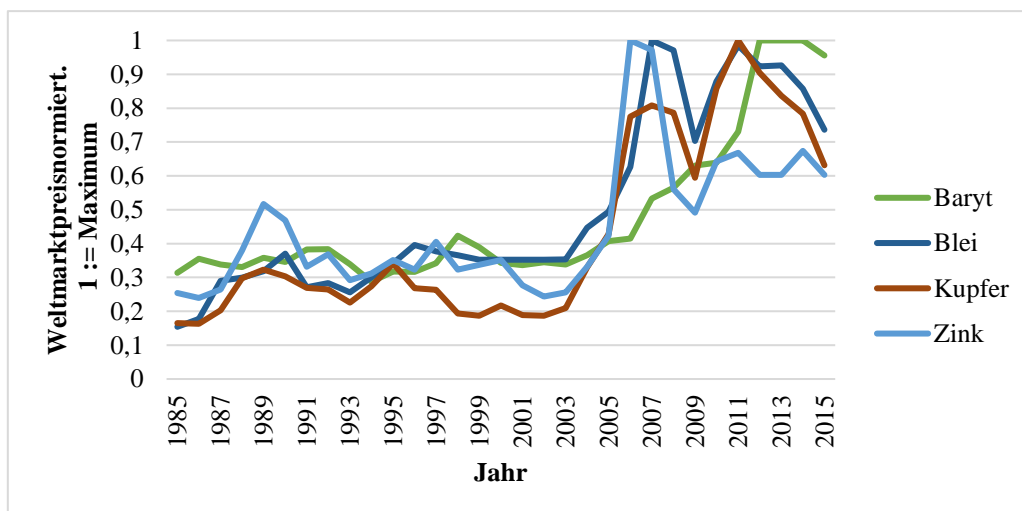


Abbildung 35: Visualisierung der normierten Weltmarktpreisentwicklung für Baryt, Blei, Kupfer und Zink zwischen 1985 und 2015. Maximalwert:= 1 nach Tabelle 13. Eigene Darstellung auf Basis der Daten von Kelly und Grecia [153]

Bei der Weltjahresproduktion zeigt sich bei allen Zielstoffen ein Anstieg, wobei dieser bei den hochpreisigen Metallen am stärksten ausfällt (3,5 – 13 fache). Auch lässt sich - analog zu den Preisen - feststellen, dass die jeweilige niedrigste Weltjahresproduktion in den Achtzigern oder Neunzigern lag. Jedoch stiegen sie anders als die Preise danach nahezu stetig an, sodass die maximalen Produktionsmengen fast ausschließlich am Ende des betrachteten Zeitraums lagen (2012-2015). Die kombinierte Betrachtung der tendenziell steigenden Preise und stetig steigenden Produktionsmengen lässt also auch den Schluss zu, dass eine Nachfragesteigerung für die im BTM enthaltenen und betrachteten Wertstoffe vorliegt. Tabelle 14 fasst einige wichtige Produktionsdaten für die Zielstoffe zusammen.

Tabelle 14: Weltjahresproduktion der ausgewählten Zielmetalle/-verbindungen zwischen 1985 und 2015 in der Übersicht geordnet nach der Produktion im Jahr 2015. Eigene Darstellung auf Basis der Daten von Kelly und Grecia [153]

Name	Kupfer	Zink	Baryt	Blei	Cobalt	Indium	Gallium
Max. Produktion in t	19.100.000	13.300.000	9.220.000	5.440.000	97.400	881	469
im Jahre	2015	2014	2012	2014	2015	2014	2015
Min. Produktion in t	7.940.000	6.760.000	4.470.000	2.710.000	16.600	30	36
im Jahre	1986	1985	1993	1995	1993	1985	1985
Produktion 2015 in t	19.100.000	12.800.000	7.410.000	4.950.000	97.400	769	469
Steigerung 1985-2015	2,4	1,9	1,2	1,5	3,5	26,1	13,0

Abbildung 36 illustriert analog zu Abbildung 34 den Anstieg der Weltproduktion.

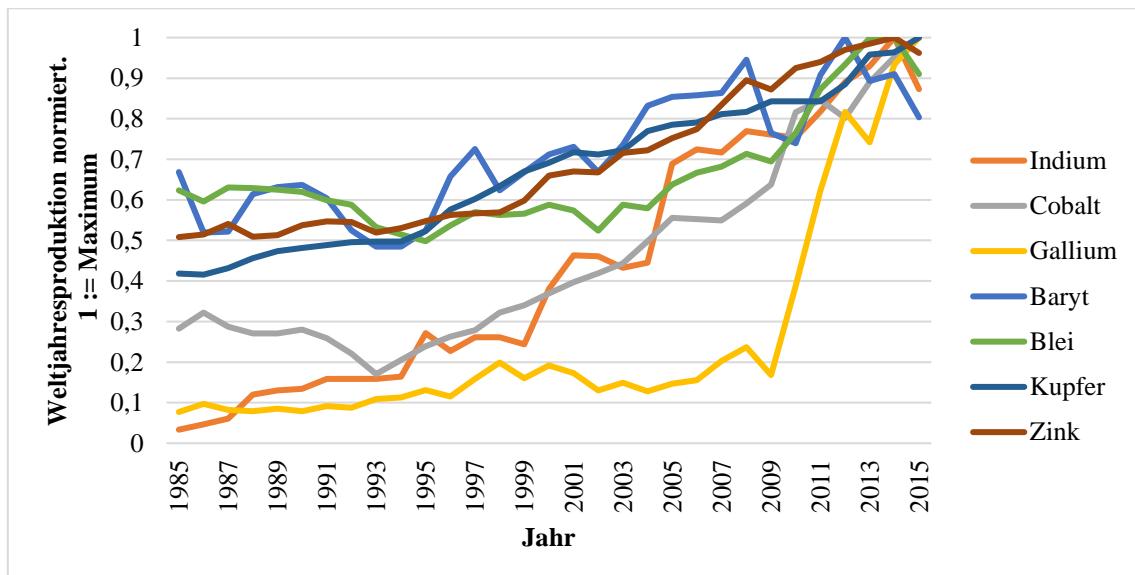


Abbildung 36: Visualisierung der normierten Weltjahresproduktion der ausgewählten Wertstoffe zwischen 1985 und 2015. Maximalwert:= 1. Maximalwerte in Tabelle 14. Eigene Darstellung auf Basis der Daten von Kelly und Grecia [153]

Trotz der größtenteils positiven Entwicklung hinsichtlich Nachfrage und Preis bei den betrachteten Elementen muss auch mitberücksichtigt werden, wie groß das Rohstoffangebot im BT BO ist und ob sich eine Investition überhaupt lohnen kann. Tabelle 9 fasst den Rohstoffgehalt für die betrachteten Wertelemente zusammen. Es wird deutlich, dass der Rohstoffinhalt des BO bis auf Baryt relativ klein ist.

4.1.3.3 Investitionen

Aus Investitionssicht lässt sich sagen, dass die Aufbereitung von BT viele Vorteile gegenüber konventionellen green-field Bergbauprojekten bieten kann. So befinden sich BT im Vergleich zu Neuprojekten häufig in Gebieten mit besserer oder zumindest vorhandener Infrastruktur oder sogar in

der Nähe von (un-)genutzten Aufbereitungs- und Weiterverarbeitungsanlagen [3, 8, 11]. In diesem Fall können teilweise bereits abgeschriebene Anlagen genutzt werden [154].

Aufgrund der vorangegangenen bergbaulichen Aktivitäten sind viele notwendige Informationen bereits bekannt, was den planerischen Aufwand deutlich senken kann. Wie zuvor in dieser Arbeit am Beispiel des BO gezeigt, kann die anthropogene Lagerstätte durch Dokumente aus dem Betrieb und alten topographischen Daten modelliert werden. Auch in Bezug auf die Probenahme, Erzgehaltsbestimmung, mineralogische Zusammensetzung, Abbau- und Verarbeitungsplanung sind alte Daten und dokumentierte Erfahrungen von großem Vorteil. WA-Projekte profitieren teilweise weiterhin, wie im Falle des BO, stark von noch bestehenden Rechten, Genehmigungen und Lizenzen, da neue Beantragungen sehr zeitaufwendig sein können. Gerade in dicht besiedelten Gebieten mit hohen rechtlichen Anforderungen und sozialer Partizipation bleibt das Beantragungsergebnis darüber hinaus immer unbekannt. [11, 16, 150]

4.1.3.4 Betriebliche Kosten

Die direkten sowie indirekten betrieblichen Kosten lassen sich nur schwer ohne einen genauen Abbau- und Aufbereitungsplan beziffern, sodass an dieser Stelle nur einige wesentliche Beobachtungen aus der Literatur aufgegriffen und auf den BO übertragen werden. Hinsichtlich der Kosten für die Produktion von Produkten aus Bergbaurückständen muss zunächst festgestellt werden, dass der Gehalt an Wertstoffen im Ausgangsmaterial durch die vorangegangene Aufbereitung oder Fremdstoffe niedriger ist als in der ursprünglichen Lagerstätte. Im Falle des BT BO liegt z.B. der Gehalt für Pb, Zn und Cu deutlich unter den in der Literatur angegebenen Durchschnittsgehalten (siehe [125] und Abschnitt 3.5). Verbunden mit einem niedrigen Wertstoffgehalt ist jedoch prinzipiell ein Anstieg an Betriebskosten, da mehr Material bewegt, verarbeitet und wieder abgelagert werden muss [8, 11].

Auf der anderen Seite können sich aber auch große Kostenvorteile ergeben. Beispiele für deutliche Kosteneinsparungen gegenüber konventionellen Bergbauprojekten sind der bereits erfolgte Abbau, die Förderung und Zerkleinerung des Materials durch die vorangegangenen Aktivitäten. Teilweise ist das Material durch Verwitterung während der Lagerung leichter oder erstmals zu verarbeiten, wie es zum Beispiel bei der Laugung von oxidiertem Kupfermineralen gezeigt wurde. [3, 11, 14, 150]

4.1.3.5 Opportunitätserlöse und allgemeiner Mehrwert

Nachfolge- oder auch Ewigkeitskosten umfassen im Regelfall vor allem Kosten zur Sicherung und den Erhalt des Bauwerks sowie zum Einhalten von Umweltschutzauflagen. Da es sich um anthropogene Bauwerke handelt, von denen ein inhärentes, sich nicht neutralisierendes Gefahrenrisiko ausgeht, ist nicht abzusehen, dass die Zahlungen hierfür beseitigt werden könnten. Die Kosten können im Falle von nötigen Nachbesserungen oder sogar einem nötigen Rückbau, z.B. durch gestiegene Anforderungen und Austritte sowie Bedenken hinsichtlich der Stabilität stark ansteigen. [11, 12, 155]

Unter diesen Aspekt fällt weiterhin eine allgemeine Mehrwertsteigerung durch die WA wie in 4.1 dargelegt. Hierunter fallen so unterschiedliche Aspekte wie Kostenreduktion durch Umwelteinwirkungen, Mehrwert durch das Flächenrecycling oder aber der Landschaftswert. Diese Aspekte lassen sich teilweise nur sehr schwierig in monetäre Größen ummünzen und in privatwirtschaftliche Gewinnrechnungen einpreisen [130].

Ein wichtiger Aspekt, gerade beim BT BO, ist ein möglicher Stabilisierungs- oder Sanierungszwang. In diesem Fall kann eine Vielzahl verschiedener Maßnahmen zum Tragen kommen. Durch die Beschaffenheit des BT BO (Untergrund, fehlende Abdichtung Damm, Schadstoffinhalt) ist es nicht unwahrscheinlich, dass der BT irgendwann abgetragen werden muss, um den Untergrund zu stabilisieren. In diesem Fall ist mit einer Deponierung des Materials zu rechnen. Allein die Deponierung des Materials könnte ohne den Abbau, Transport und vorherige Konditionierung durchaus 60 - 200 €/t (DK III/IV) kosten. Eine (partielle) Nutzung der enthaltenen Rohstoffe könnte also aktiv die massiven Deponierungskosten senken.

4.1.4 Ressourceneffizienz und -strategie

Vor dem Hintergrund knapper werdender Rohstoffquellen, sinkender Erzgehalte (siehe Abbildung 32) und der starken Rohstoffimportabhängigkeit vieler Länder wie auch Deutschland rückten in den letzten Jahren verstärkt übergeordnete Gründe für die WA von anthropogenen Ablagerungen in den Fokus. So stellt die WA von Bergbauabfällen zumindest prinzipiell eine Möglichkeit dar, die geologischen Ressourcen zu schonen, genutzte Flächen einer effizienteren Nutzung zuzuführen und die Importabhängigkeit zu senken [2, 11, 17, 150].

Hinsichtlich des sinkenden Erzgehalts lässt sich feststellen, dass anthropogene Lagerstätten vermehrt als potenzielle Rohstoffquelle wahrgenommen werden. Es gibt Beispiele von BT, die nun ähnlich hohe Erzkonzentrationen wie abgebaute oder explorierte Primärrohstoffquellen haben (jedoch meist kleiner sind) [8, 21, 53, 156]. Dazu gehört zum Beispiel auch der hier betrachtete BT BO mit 0,15 % Cu und ca. 7 Millionen t Inhalt. In Abbildung 37 wurde von 422 bekannten, prinzipiell abbauwürdigen oder derzeit abgebauten porphyrischen Kupfer-Lagerstätten der durchschnittliche Cu-Gehalt über die Erztonnage aufgetragen. BT BO wurde in diese Grafik integriert (schwarzer Punkt). Wie sich zeigt, liegt der Kupfergehalt des BT BO nahe dem anderer Erzlagerstätten. Bei dieser Art von Betrachtung muss allerdings auch immer beachtet werden, dass die tatsächliche Ausbeutung von vielen ökonomischen Faktoren wie Investitionskosten, Infrastruktur und weiteren Wertträgern- z.B. Au und Ag- abhängt.

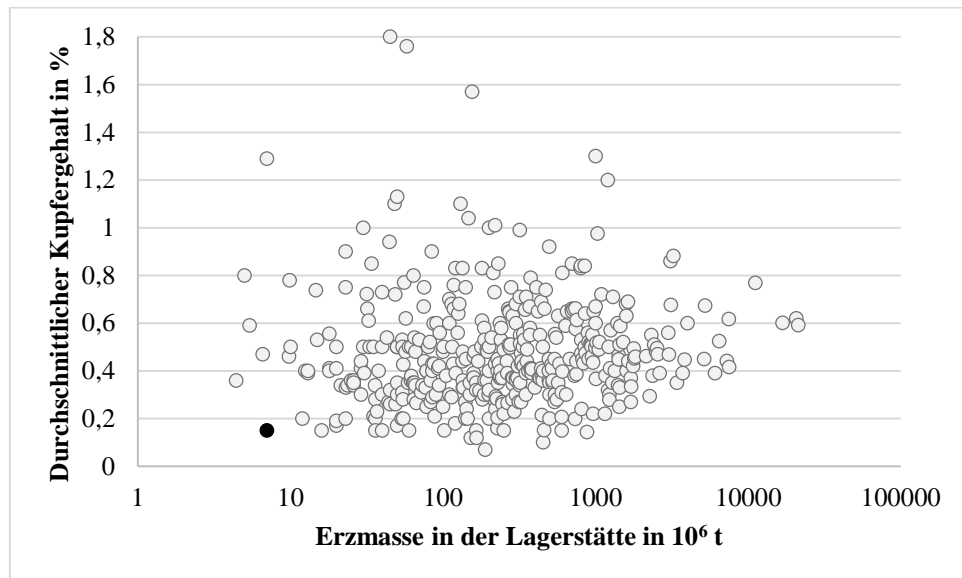


Abbildung 37: Durchschnittlicher Kupfergehalt und Lagerstättengröße weltweit für verschiedene abgebaute oder potenzielle porphyrische Kupfer-Lagerstätten im Jahre 2008 (grau) sowie dem BT BO (schwarz). Eigene Darstellung auf Basis der Daten von [156]

Über die rein ökonomischen Betrachtungen von Bergbauunternehmen hinaus kann in den letzten Jahrzehnten bei vielen anderen Akteuren (z.B. produzierenden Unternehmen, Regierungen) ein großes Interesse an der Stärkung der Rohstoffversorgungssicherheit beobachtet werden [3, 5, 7, 157]. Dies zeigt sich zum Beispiel daran, dass die EU seit 2010 eine Liste von Rohstoffen verfasst, die für die Europäische Union als kritisch eingestuft werden [7]. Als Grundlage der Klassifizierung werden besonders die wirtschaftliche Wichtigkeit und das Versorgungsrisiko der einzelnen Rohstoffe herangezogen und anhand verschiedener Kriterien quantifiziert. Im Kontext der Kritikalität könnte die Aufbereitung von bergbaulichen Rückständen die hohe Importabhängigkeit Europas reduzieren. Eine Übersicht über die derzeitigen Einschätzungen hinsichtlich der Kritikalität verschiedener Rohstoffe für den EU-Raum findet sich in Abbildung 38.

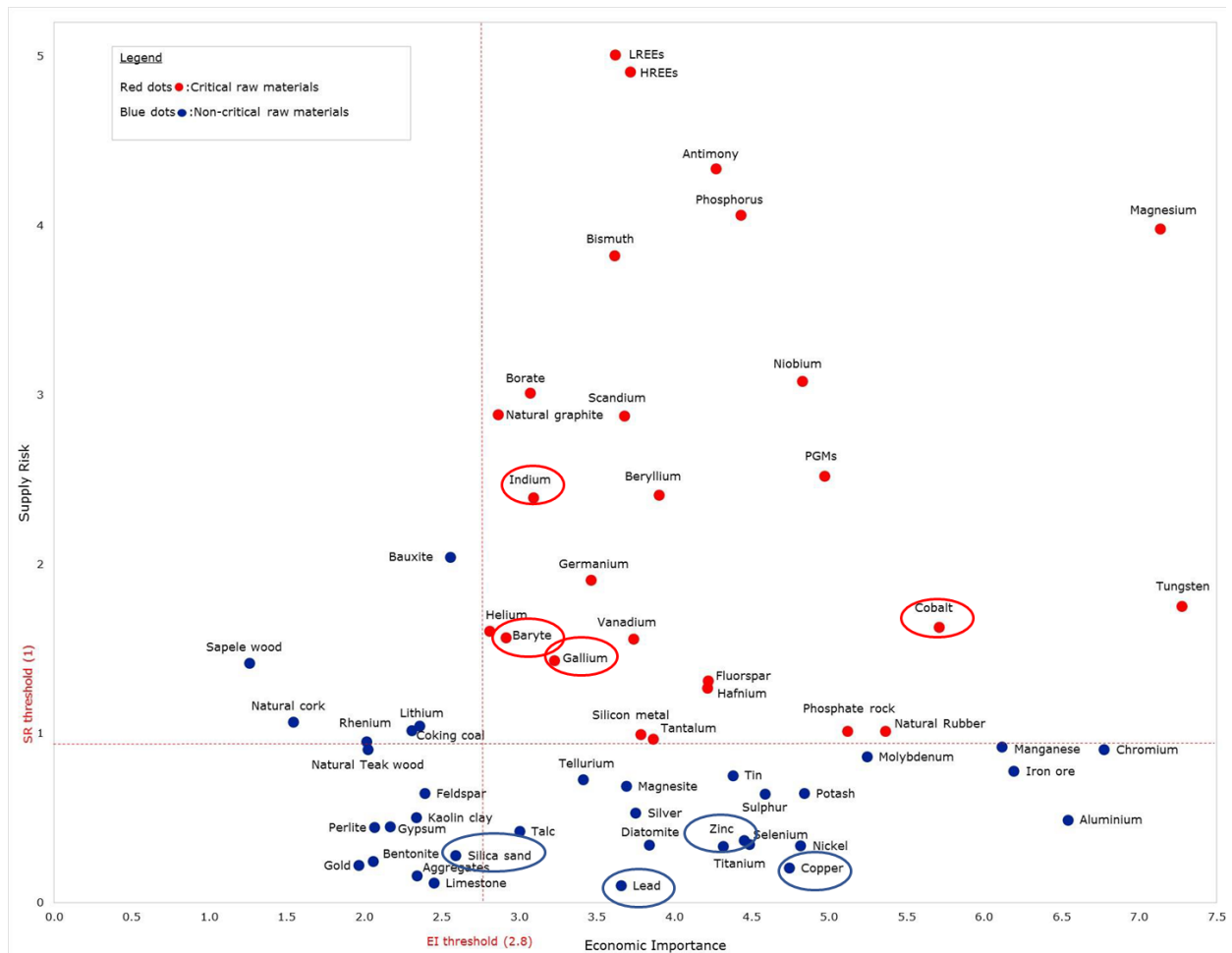


Abbildung 38: Übersicht über die von der EU als wirtschaftskritisch eingestuften Rohstoffe (rot) im Jahre 2017. Rohstoffe, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, sind eingekreist. Bildzitat aus [158]

Wie die Abbildung zeigt, werden Baryt, Gallium, Indium und Cobalt als wirtschaftskritisch eingestuft und daher in dieser Arbeit mitbetrachtet. Jedoch kann aufgrund der geringen Tonnage sowohl hinsichtlich der WKR als auch den anderen potenziellen Zielstoffen die Importabhängigkeit Europas durch einzelne Projekte wie die WA des BT BO nicht maßgeblich reduziert werden. Ebenfalls kann die Aufbereitung aufgrund des geringen relativen Werts der WKR durch ihre geringe Konzentration im BTM (3.4) nicht ausschließlich oder vorrangig auf diese ausgerichtet werden.

Weitere WKR, von welchen sich relevanten Mengen im BTM des BO befinden sind Magnesium und Antimon. Während Magnesium sich in einer Mineralform befindet, welche für die Gewinnung ungünstig ist, wird Antimon im Kontext dieser Arbeit nicht mitbetrachtet, da die Zwischenprodukte bei der Herstellung giftig sind und es von der deutschen Bundesregierung im Gegensatz zu den Metallen oben nicht als wirtschaftsstrategisch betrachtet wird [159].

4.2 Voruntersuchungen für die Wiederaufbereitung des Bollrichs

In diesem Abschnitt sollen zunächst Untersuchungen zur Zeit des Abbaus des Rammelsbergs vorgestellt werden, in welchen vor allem die Wertstoffgewinnung von Baryt und später Gold adressiert wurde

(4.2.1). Anschließend werden Voruntersuchungen aus dem aktuellen Forschungsprojekt REWITA dargestellt (4.2.2 und 4.2.3), auf deren Basis und unter Berücksichtigung der oben genannten Gründe zur WA einige Schlussfolgerungen für die ausführliche Aufbereitungsauslegung und ein grundsätzliches Basiskonzept abgeleitet werden (4.3). Für eine allgemeine Einführung in die Aufbereitungstechnik wird [22] empfohlen. Eine Erläuterung der Analytik (5.3), Auswertung sowie Kennzahlen (5.4) und Versuchsdurchführung (5.5) findet sich im Kapitel 5.

4.2.1 Untersuchungen zur Zeit des Abbaus des Rammelsbergs

Während des Betriebs am Rammelsberg wurden kontinuierlich Untersuchungen zur weiteren Aufbereitung der Berge durchgeführt und der Prozess angepasst [108, 110, 113, 114]. Zwischen 1983 und 1989 wurde in einem Forschungsprojekt erstmals systematisch und umfänglich die Aufbereitung des BTM untersucht [113]. Das Forschungs- und Entwicklungsvorhaben mit dem Namen „Untersuchungen der Wiederaufbeitbarkeit der Aufbereitungsabgänge des Erzbergwerks Rammelsberg“ mit dem Förderkennzeichen 03 R 0531 wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Einige Projektberichte und im Rahmen des Projektes angefertigte Arbeiten liefern einen wertvollen Beitrag zu den Untersuchungen dieser Arbeit [110, 113, 116, 117, 122, 160]. In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Ergebnisse dargestellt werden und auch die Abgrenzung zu dieser Arbeit verdeutlicht werden.

Bei dem Projekt zur WA der BT konnte zwischen 1983 und 1989 gezeigt werden, dass der Baryt aus den damaligen Flotationsabgängen und auch dem BTM prinzipiell in ein Konzentrat überführt werden konnte. Dies gelang zwar nicht für alle Korngrößen gleich gut (große Verluste gerade im Feinkorn), jedoch konnte dies dank neuer Sammler im Gegensatz zur ursprünglichen Flotation (3.2) prinzipiell direkt aus der pyritreichen Trübe abgeschieden werden. Der Verlust von Baryt im Feinkorn war allerdings relativ problematisch. Lange et al. zeigten, allerdings an rezenten jungen Aufbereitungsabgängen, dass die höchsten Barytinhalte im Feinkornbereich ($< 40 \mu\text{m}$) vorliegen [113]. 70 % des gesamten Barytinhalts der Rammelsberger Abgänge und 80 % der BO-Abgänge traten in dieser Kornfraktion auf. Im Grobkornbereich ($> 100 \mu\text{m}$) war in den BO-Abgängen kaum Baryt enthalten, in den Rammelsberger Abgängen waren es etwas mehr als 10 % des Gesamtbarytinhalts.

Zum Einsatz kam bei der Baryt-Flotation der heute nicht mehr verfügbare Sulfosuccinamat-Sammler GA 2579 (Tetranatrium-N-[1,2-Dicarboxy-ethyl]-N-Oktadecylsulfosuccinamat). Wichtige Einflussgrößen waren bei der Flotation neben dem Sammler das Drücken des Carbonatanteils, die Kontrolle der Schaumeigenschaften, die Verweil- und Konditionierzeit und die Partikelgröße. In kontinuierlichen Versuchen konnte mit Roughern, Cleanern und Scavengern ein Konzentrat bei gutem Ausbringen erreicht werden ($> 85 \%$ BaSO_4 , $> 65 \%$ Ausbringen), das prinzipiell für den Einsatz als Bohrspat geeignet wäre. Allerdings waren die Restgehalte an Sulfiden (v.a. Pyrit) zu hoch und die

optischen Eigenschaften (Remission) zu niedrig. Während der Restgehalt durch Laugen, Glühen und Waschen ausreichend gesenkt wurde, konnte der anvisierte Remissionsgrad von > 90 % nicht erreicht werden. [110, 113]

Weiterhin sollte auch eine Bulk-Sulfid-Flotation mit Xanthaten (die im Rammelsberg genutzten Natriumisopropylxanthat und Kaliumamylxanthat) entwickelt werden, obgleich hierzu nicht viele Versuche unternommen wurden. Ordentliche Ergebnisse konnten nur vereinzelt und im Labor erreicht werden. Der Restgehalt von 1 % BM (Pb, Zn, Cu) und 6 % Fe war laut der Studie vorrangig auf oxidisches/oxidiertes Material zurückzuführen, obgleich Lange et al. in ihrer Publikation sowie eigene Untersuchungen nicht auf eine starke Oxidation hinweisen [113]. Eine Sulfidierung der Oxide mit Na₂S wurde untersucht und zeigte leicht positive Effekte. Jedoch konnte aus dem Mischsulfidkonzentrat kein geeignetes Buntmetallkonzentrat erzeugt werden.

Selbst bei intensiver Aufmahlung, Desorption der vorherigen Chemikalien und Deaktivierung des Pyrits war das Ausbringen jedoch stets niedrig und der Ansatz somit nicht effizient. Auch die Gewinnung eines Konzentrats zur Gold-Laugung wurde wieder aus wirtschaftlichen Gründen verworfen, jedoch hierbei die im BTM enthaltenen WKR nicht betrachtet und vor allem Versuche mit kostenaufwendiger Autoklav-Technik projektiert [110, 161].

Zusammenfassend wurde zwischen 1983 und 1989 mit großem personellem, technischem und finanziellem Aufwand untersucht, wie vor allem Baryt aus dem BTM zurückgewonnen werden könnte. Insgesamt zeigen sich in den vorliegenden Dokumenten einige kleinere Unstimmigkeiten hinsichtlich der erreichten Flotationserfolge. Die entwickelten Aufbereitungsansätze wurden nach Informationen des Autors nicht umgesetzt, weil das entwickelte, wertstoffzentrierte Verfahren unprofitabel erschien. Dies lag vor allem an den hohen Kosten der Nachmahlung, geringen möglichen Erlösen aus dem Baryt durch die Rohstoffpreise und Nachreinigung sowie Abwasserreinigung. Weiterhin wurde das Forschungsprojekt unter investitionsunfreundlichen Umständen durchgeführt. Neben dem geplanten Ende des Betriebs am Rammelsberg Ende der achtziger Jahre begann auch die massive Umstrukturierung des Mutterkonzerns Preussag AG, die 2002 in der Umwandlung des Rohstoffunternehmens in den Tourismuskonzern TUI mündeten. Ebenfalls waren zum Zeitpunkt der Beendigung des Projekts die Preise für Rohstoffe relativ niedrig und einige Rohstoffe wie etwa Indium, Gallium und Kobalt wurden noch nicht mitbetrachtet. Weiterhin wenig beachtet wurden Überlegungen hinsichtlich der potenziellen Umweltauswirkung und Sicherheitsentwicklung des BT (siehe 4.1). [108, 113, 153]

Die vorliegende Arbeit untersucht nun vor dem Hintergrund der Erfahrungen des Projekts zwischen 1983 und 1989 die Aufbereitung der oben genannten sowie weiterer, neuer Zielstoffe (Indium, Gallium, Cobalt) mit anderen Aufbereitungstechniken (andere Flotations- und Laugungschemikalien,

atmosphärische Laugung) und vor dem Hintergrund der erhöhten Sensibilisierung für Umweltauswirkungen, Dammsicherheit und Rohstoffsicherheit.

4.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse für das Re-Mining

Die folgenden Ausführungen stützen sich auf die Veröffentlichungen Römer et al. [123] sowie Zeller et al. [120]. Vor dem Hintergrund der genannten Aufbereitungsgründe bietet das Re-Mining des BO großes Potenzial in Bezug auf Ressourceneffizienz, Sicherheit und Umwelt. Unter Berücksichtigung der latenten langfristigen Instabilität von Untergrund und Damm scheinen Sanierungsmaßnahmen empfehlenswert. Nach geotechnischen Untersuchungen ist jedoch eine In-situ-Sanierung und -Stabilisierung sehr kostenaufwändig, daher muss das BTM zumindest für eine Sanierung des Untergrunds entfernt werden.

Ein ökonomischer Abbau- und Aufbereitungsprozess scheint auf den ersten Blick nicht möglich zu sein, wenn man die möglichen Erträge und Kosten grob überschlägt. Obwohl viele der enthaltenen Mineralien/Elemente stark hinsichtlich Nachfrage und Preis gestiegen sind, sind die (Erz-)Konzentration und die Gesamttonnage vergleichsweise gering. Dies gilt gerade auch für die ursprünglich im Projekt REWITA angestrebten WKR außer Baryt. Sollte jedoch wie oben ausgeführt eine Sanierung durchgeführt werden, könnten das Re-Mining und Re-Processing durch die Gewinnung von Erzkonzentraten einen Deckungsbeitrag beisteuern. Noch viel wichtiger scheint weiterhin die Möglichkeit, sowohl das Materialvolumen als auch das Schadstoffpotenzial zu reduzieren, was zu stark verringerten Kosten für die Wiederablagerung führen dürfte. Eine Deponierung des Materials könnte unter das Abfallwirtschaftsgesetz fallen, was im Vergleich zum Bergrecht zu deutlich höheren Kosten führen würde. Eine Aufbereitungsprozessentwicklung sollte daher in jedem Fall die Schadstoffentfrachtung und Volumenreduktion als Ziele mitberücksichtigen. Es sind prinzipiell andere Maßnahmen als ein Abbau und die WA denkbar (z.B. Stabilisierung), im Folgenden soll jedoch die WA exemplarisch entwickelt werden.

4.2.3 Eigene Voruntersuchungen

In diesem Abschnitt werden kurz die für die Aufbereitungsprozessentwicklung relevanten abgeleiteten Ziele zusammengefasst und auf Basis der vorliegenden Mineralogie diskutiert (4.2.3.1). Danach werden Ergebnisse aus zahlreichen Vorversuchen kurz dargestellt und zusammengefasst (4.2.3.2-4.2.3.4), welche die Basis für die spätere genauere Aufbereitungsprozessentwicklung bilden. Die für diesen Abschnitt verwendeten Daten sind in Teilen den Arbeiten von Tchagodomou [162], Wegmann [163] und Zobel [164] entnommen worden.

4.2.3.1 Abgeleitete Zielphasen aus den erhobenen potentiellen Motivationen für die Aufbereitung

Auf der Grundlage der Charakterisierung des Materials sowie der Korrelation der Elemente/Phasen (ausführlich in Abschnitt 3.4) und den oben eingeführten Zielen,

- a) das AMD Potential sowie den Gehalt an potenziell schädlichen Elementen sowie
- b) die Masse für Wiederablagerungen zu reduzieren und
- c) die Bereitstellung von wertstoffhaltigen Konzentraten,

können prinzipielle Zielphasen für die Aufbereitung abgeleitet werden. Abbildung 39 zeigt anhand der vereinfachten geochemischen Zusammensetzung die Zielphasen auf. Diese sind ein Baryt-Konzentrat (Ziel b und c), ein Sulfid-Konzentrat (Ziel a, b, c) und die Gewinnung von Inertmaterial (im Folgenden IM; Ziel b, ggf. c).

Die Gewinnung des Baryt-Konzentrats scheint aufgrund der bereits zuvor gezeigten möglichen flotativen Gewinnung, dem Wertinhalt sowie dem hohen Massenanteil in jeden Fall sinnvoll. Die Abtrennung der sulfidischen Phasen ermöglicht eine Konzentrierung der meisten potenziellen Wert- und Schadstoffe. Allein Gallium als WKR würde in der Silikat-Fraktion verbleiben und könnte keinem weiteren Gewinnungsverfahren zugeführt werden. Die mit Abstand größten Fraktionen im BTM, Mischcarbonat und –silikat, sollte in eine Inertmaterialfraktion überführt werden. Dies dient vorrangig der weiteren Reduktion des abzulagernden Materials im Sinne des nachhaltigen Bergbaus und damit der Reduktion von Kosten.

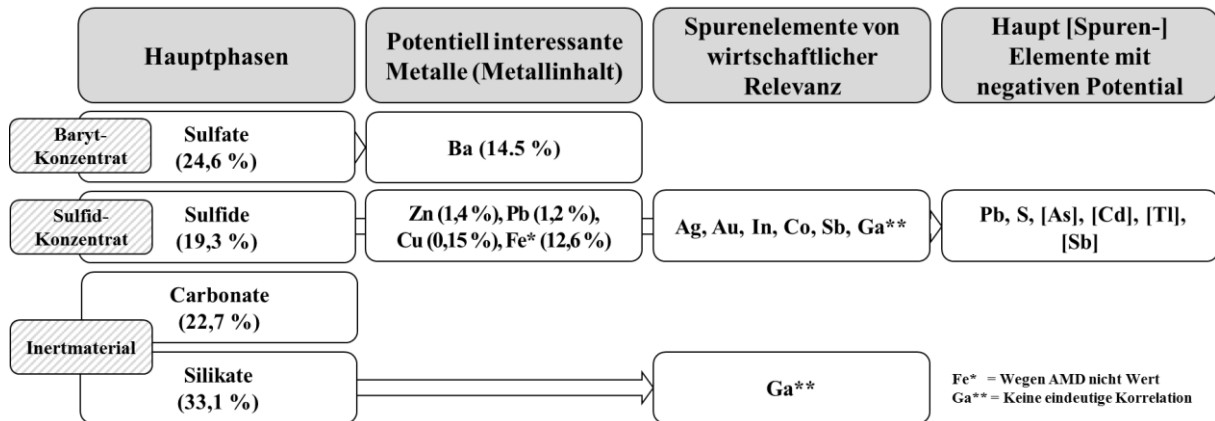


Abbildung 39: Vereinfachte geochemische Charakterisierung des BTM-Materials inklusive der für die Aufbereitungsprozessentwicklung wichtigen Bestandteile nach Römer et al. [123]

4.2.3.2 Partikelgrößenverteilung und Siebgehaltsanalyse

Prinzipiell ist das BTM des BO sehr fein, obgleich es auch einige Ausreißer gibt. So finden sich in dem Bergeteichmaterial vereinzelt größere Fremdstoffe, vorrangig Holzfasern, die vermutlich durch die Umwelt eingetragen worden sind. Abbildung 40 stellt Holzfasern aus dem BTM dar. Da diese Verunreinigungen allgemein betrachtet sehr selten auftreten und sich schwer quantifizieren lassen, werden sie im Folgenden nach der Homogenisierung und Suspendierung des Materials immer durch eine vorangeschaltete Schutzsiebung bei 1 mm entfernt und treten so z.B. nicht in der folgenden Partikelgrößenverteilung auf.



Abbildung 40: Fasern in dem BTM

Abbildung 41 zeigt die gemittelte Partikelgrößenverteilung (PGV) über vier verschiedene Kernbohrungen (Proben über die gesamte Länge). Die Untersuchungen wurden mit Laserbeugung durchgeführt. Es zeigt sich, dass das Material sehr fein ist ($x_{50} \sim 7 \mu\text{m}$). Dies erklärt sich durch die

starken Verwachsungen und folgend starke Aufmahlung des Erzes in der primären Aufbereitung (siehe 3.2).

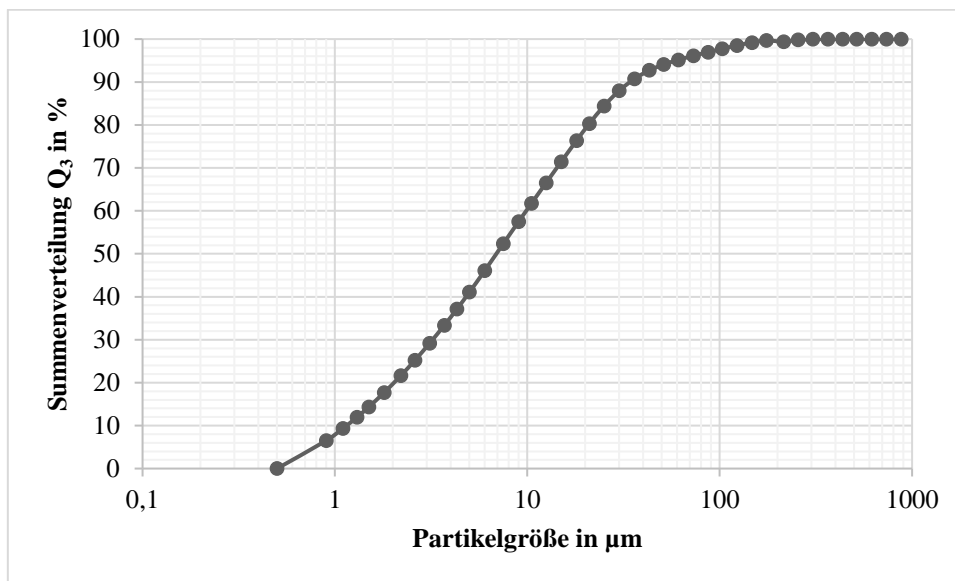


Abbildung 41: Gemittelte PGV (Summenverteilung) der analysierten Proben aus Kernbohrungen

Durch den unregelmäßigen Wechsel des Einspülorts und die beim Einspülen auftretende Sortierung und Klassierung des Materials durch Sedimentationsprozesse sind geringe PGV-Unterschiede im Material festzustellen. Weitere Schwankungen sind durch die schrittweise Einführung der Nachmahlung im Aufbereitungsprozess und durch die Abtrennung einer Bergesandfraktion (siehe 3.2) zu erwarten [113].

Ein genaueres Bild schafft die statistische Auswertung der Verteilung, welche in Abbildung 42 dargestellt ist. Es wird deutlich, dass die PGV der meisten Proben (90 % der Analysen) relativ nah aneinander liegen und die Ausreißer in der Regel einzelne größere Partikel betreffen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen. Die Ausreißer häufen sich in tieferen Schichten des Materials, was durch eine weniger intensive Mahlung erklärt werden kann.

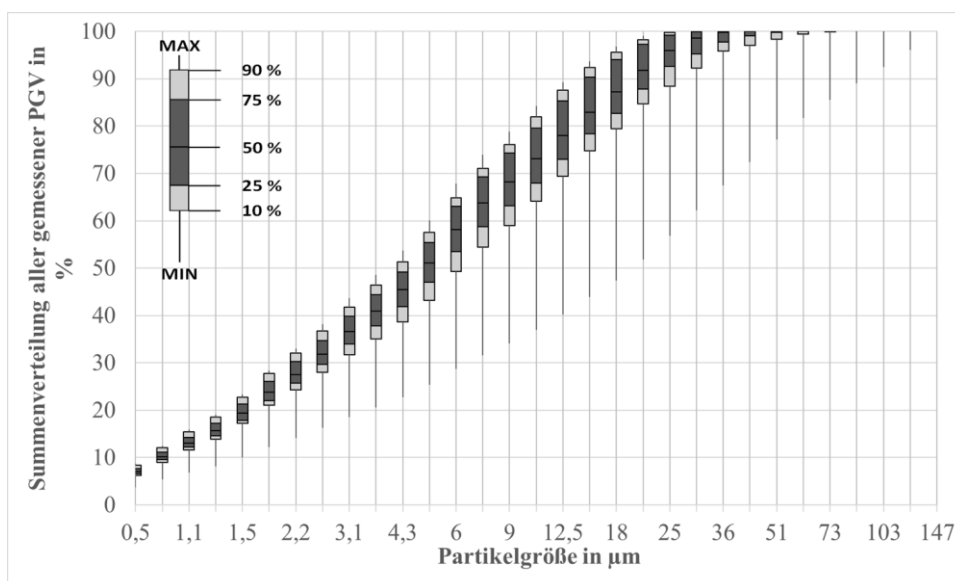


Abbildung 42: Auswertung der PGV-Summenverteilungen der analysierten Proben im BT BO

Lange et al. [113] sowie Cordes [110] berichten in Ihren Versuchen tendenziell etwas größeres Material ($x_{80} \sim 60 \mu\text{m}$), wobei die unterschiedlichen Ergebnisse durch die oben erklärte Heterogenität des Materials innerhalb des BT sowie eine lokal begrenzte, nicht repräsentative Probenahme, die hier angewendete Schutzsiebung, mangelnde Desagglomeration des tonigen Bergeteichmaterials sowie genauere Messinstrumente und Probenpräparierung erklärt werden können.

In einigen Siebgehaltsanalysen wurde untersucht, ob sich Korngrößenabhängige Elementanreicherungen zeigen. Aufgrund des kleinen Probevolumens zeigten die Ergebnisse Schwankungen, es konnte jedoch ein genereller Trend festgestellt werden, der sich mit den anderen Beobachtungen sowie Voruntersuchungen deckt und sich aus den Aufbereitungsbedingungen am Rammelsberg erklären lässt. Prinzipiell lässt sich festhalten, dass sich die Elemente relativ homogen über die Größenklassen verteilen, sodass eine sortierende Klassierung nicht möglich scheint. Tabelle 15 zeigt das Ausbringen verschiedener ausgewählter Elemente in verschiedene Kornklassen. Lange et al. kamen bei ihren Siebgehaltsanalysen auf Baryt zu ähnlichen Ergebnissen, sodass die erhobenen Daten hierdurch validiert werden können [113]. Ebenso liegt das Massenausbringen in einem ähnlichen Bereich wie die erhobenen PGV.

Eine Anreicherung von BMS sowie Baryt in kleinen Partikeln ($< 5 \mu\text{m}$) wurde nachgewiesen. In der Partikelfraktion 10 - 40 μm wurde eine überproportionale Menge an Pyrit festgestellt. Dies ist auf die Gewinnung von BMS und Baryt als Zielmineralen während der Rammelsberg-Aufbereitung sowie auf allgemeine technische Grenzen zurückzuführen. Während Pyrit in der ehemaligen Aufbereitung gedrückt und somit in die Berge überführt wurde, gelangten kleine Partikel von Cu-, Zn-, Pb-Sulfiden sowie Baryt aufgrund von Entschlammung und schlechter Flotierbarkeit von sehr feinen Partikeln in die Berge. Silikate sind über 100 μm sowie unter 5 μm und Carbonate zwischen 20 und 40 μm leicht angereichert.

Tabelle 15: Ausbringen in Siebgehaltsanalysen des REWITA-Materials

Größe	Al	Ba	Co	Cu	Fe	Ga	In	K	Mn	Pb	Zn	Masse
μm μm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
100 - 250	2,8	0,1	0,6	1,4	0,5	1,3	1,2	2,9	0,8	0,6	1,4	1,3
63 - 100	9,5	1,6	2,7	5,1	2,8	4,8	4,9	9,9	5,7	3,9	5,3	5,7
40 - 63	11,4	6,9	7,7	8,8	8,4	7,3	9,7	12,0	14,6	10,5	11,1	11,5
20 - 40	15,2	20,2	23,2	16,4	26,2	15,1	20,2	15,5	28,5	22,0	21,2	23,5
15 - 20	9,6	16,5	16,1	11,2	16,7	13,6	12,0	9,3	13,0	11,1	11,3	13,5
10 - 15	3,2	4,2	5,0	3,0	5,4	5,3	3,5	3,1	4,5	2,8	3,1	4,4
5 - 10	4,2	2,6	3,8	2,3	4,1	6,9	2,7	4,0	4,4	2,2	2,4	4,1
0 - 5	44,2	48,0	41,0	51,9	35,9	45,8	45,8	43,4	28,3	46,9	44,2	36,1

Neben der Korngrößenabhängigen Anreicherung spielt der Aufschluss, beziehungsweise der Verwachsungsgrad des Materials eine große Rolle für weitere Aufbereitungsschritte. Aus den oben

vorgestellten Rückstreuelektronenbildern (Abbildung 25 und Abbildung 26) und weiteren Untersuchungen am IELF wird deutlich, dass das Material stark verwachsen ist. Die unterschiedlichen Mineralphasen sind teilweise im Maßstab von wenigen μm innig verzahnt. Dies gilt insbesondere für die Sulfide untereinander sowie für die Sulfide und die Matrixphasen. Allein vom Baryt und der Gangart lässt sich ein großer Anteil an monolithischen Körnern über 40 μm feststellen.

4.2.3.3 Mechanische Aufbereitung

Für die mechanische Aufbereitung des Materials wurden Aufmahlung, Entschlammung, Dichtentrennung, und, nach der Beobachtung von magnetischen Effekten, Magnettrennungen untersucht. Tabelle 16 fasst einige wichtige Merkmale für mechanische Aufbereitung der im BTM enthaltenen Minerale zusammen. Hierbei müssen für die Mischphasen der Silikate und Carbonate einige Vereinfachungen getroffen werden, weil teilweise keine Daten für sie in der Literatur gefunden werden konnten. Anstelle der Mischphasen werden die Angaben vereinzelt für die jeweiligen Hauptkomponenten gegeben.

Tabelle 16: Übersicht über wichtige Eigenschaften der wesentlichen Mineralphasen des BTM für die mechanische Aufbereitung [115, 127, 165]

	Chemische Formel	Dichte	Farbe	Mohs-härte
Einheit	[-]	[g/cm ³]	[-]	[-]
Baryt	BaSO ₄	4,5	Weiß, braun, gelblich und andere Farben	3
Bleiglanz	PbS	7,58	Bleigrau	2,5
Kupferkies	CuFeS ₂	4,1 - 4,3	Messinggelb, läuft farbig an	3,5 - 4
Pyrit	FeS ₂	4,8 - 5	Blass Messinggelb, läuft schwarz an	6 – 6,5
Zinkblende	ZnS	3,9 - 4,1	Gelb, hell bis dunkel braun, schwarz und andere Farben	3,5 - 4
Wissenbacher Tonschiefer	Quarz (SiO ₂), Chlorit ((Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈), Illit ((K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ , (H ₂ O)])	2,5 - 2,9 (Schiefer allg.)	Schwarz	-
Ankerit	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	2,93 - 3,1	Braun, gräulich, gelbbraun, grünlich gelb	3,5 - 4
Quelle	[115, 127]	[127]	[127]	[127]

Es wurden zunächst Mahlversuche mit Stabmühlen und Rührwerkskugelmühlen durchgeführt. Wie Abbildung 43 zeigt, kann das Material prinzipiell weiter aufgemahlen werden. Dies könnte die im Material vorhandenen Verwachsungen reduzieren. Jedoch ist die Mahlung des bereits sehr feinen Materials sehr aufwändig und energieintensiv. Ebenso erschwert die weiter verringerte Partikelgröße die folgenden Aufbereitungsschritte, wie auch anhand von Testversuchen gezeigt werden konnte. Aufgrund der hohen Kosten einer Mahlung bei niedrigem Nutzen wird zunächst davon abgesehen.

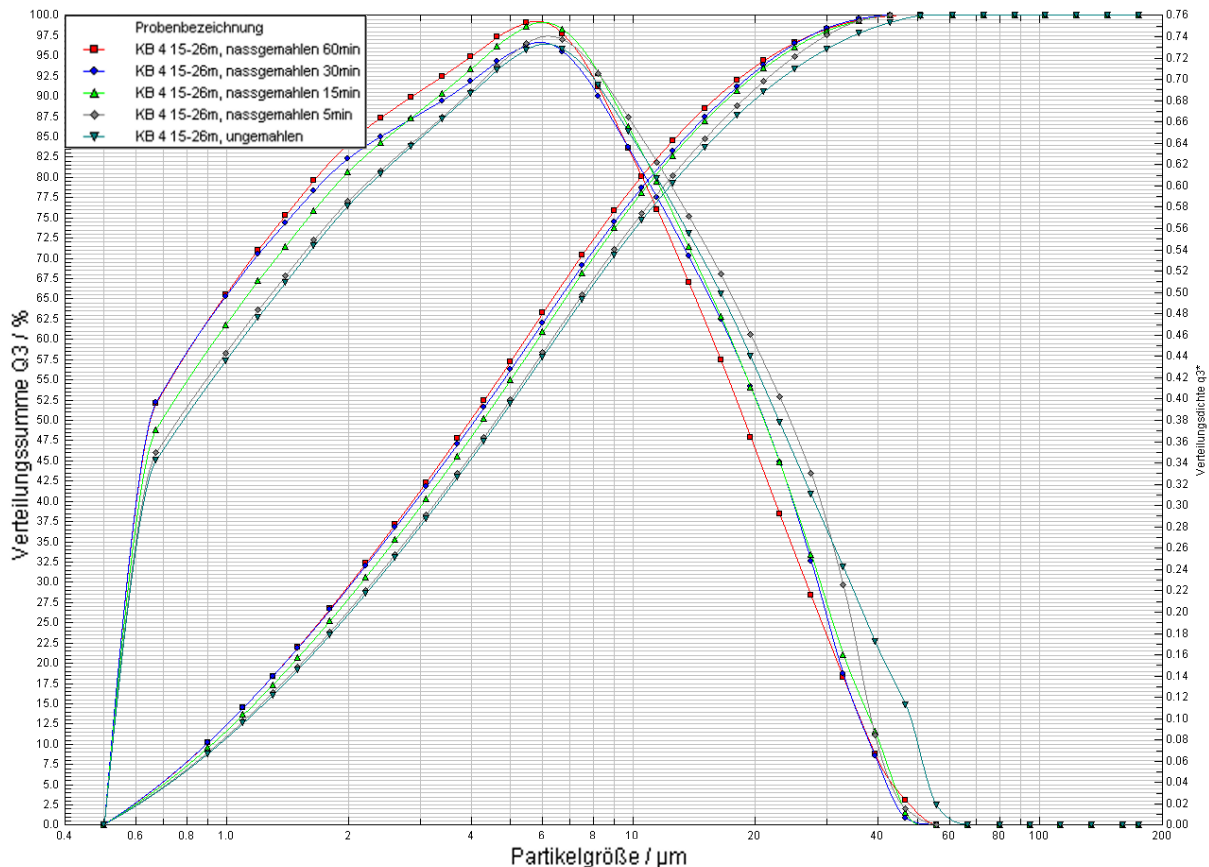


Abbildung 43: Beispiel der PGV vor und nach Mahlung in einer Stabmühle bei 12 Mahlkörpern und 10 Minuten Mahldauer

Eine häufig durchgeführte Maßnahme zur Verbesserung der Ergebnisse bei der Dichtesortierung und der Flotation ist die Klassierung des Materials. Während bei der Dichtesortierung der Gleichfälligkeitseffekt minimiert werden soll (siehe z.B. Wills und Finch[19]), geht es bei der Flotation vorrangig um das Abtrennen störender Feinstpartikel, was durch Entschlämmen erreicht wird. Diese Feinstpartikel sind zum einen oftmals Taubgestein und können zum anderen während der Flotation zu unerwünschten Nebeneffekten führen (siehe 2.1.2).

Prinzipiell lässt sich das Material gut durch Siebung ($x > 20 \mu\text{m}$) und Hydrozyklone im Labor klassieren. Eine Entschlammung vor der Flotation wurde mithilfe von Hydrozyklonen bei 5 und 10 μm durchgeführt. Zwar verbesserten sich die Flotationseigenschaften hinsichtlich Selektivität und Ausbringen, jedoch führte der Trennschnitt wie zu erwarten zu einem hohen Wertstoffverlust (siehe Tabelle 15). Daher wird im Rahmen dieser Arbeit von einer Entschlammung abgesehen. Abbildung 44 zeigt die Summenverteilung sowie Trenngerade für eine Klassierung durch Hydrozyklone bei 10 μm .

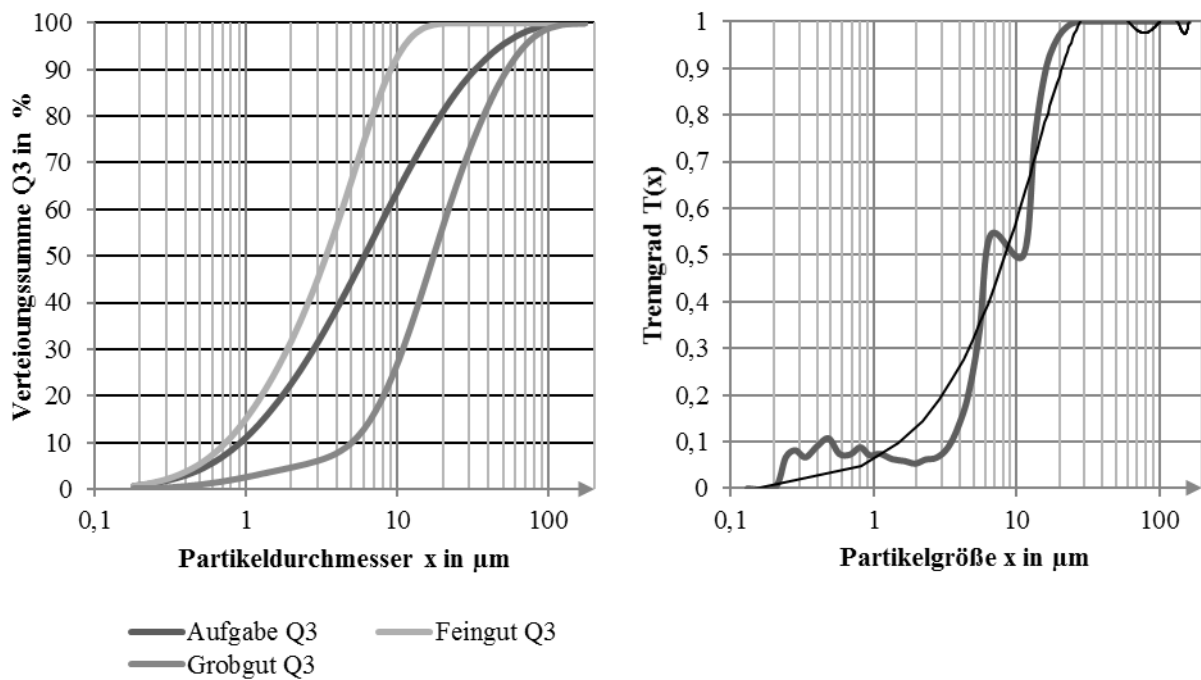


Abbildung 44: Entschlammung des REWITA-Materials bei 10 µm mit Hydrozyklonen. Links: Summenverteilung von Aufgabe, Feingut und Grogut bei zweistufiger Klassierung. Rechts: Resultierender Trenngrad (Trendlinie in schwarz, Polynom 5ten Grades)

Aufgrund der Dichteunterschiede im Material zwischen Baryt und den Sulfiden ($> 4 \text{ g/cm}^3$) auf der einen sowie dem Mischcarbonat und -silikat ($2,5 - 3 \text{ g/cm}^3$) auf der anderen Seite scheint eine Dichtentrennung prinzipiell für das Material denkbar. Jedoch ist das Material fein, liegt stark verwachsen vor (siehe 3.4) und der Dichteunterschied ist, außer beim PbS ($7,58 \text{ g/cm}^3$) relativ klein. Da die Dichtentrennung im Feinkorn sehr stark vom Größenunterschied der einzelnen Partikel beeinflusst wird (Gleichfälligkeit) und die einzelnen Mineralphasen nach der oben vorgestellten Siebgehaltsanalyse sich in keiner Kornklasse eindeutig anreichern, konnte im Labor keine gute Trennung anhand der Dichte erfolgen. Auch die oben genannte Mahlung und Klassierung konnte die Trennung nur in geringen Umfang verbessern. Eingesetzt wurden ein Nasstrenntisch und Falcon-Concentrator.

Es zeigte sich bei der Präparation der Proben, dass ein gewisser Teil leicht magnetische Eigenschaften hat (Haften an magnetischen Rührern). Dies könnte durch Pyrrhotin oder FeO_x -Partikel verursacht werden. Bei Magnetscheidungsversuchen im Starkfeld (Jones-Scheider) konnte zwar ein Produkt generiert werden, in welchem Fe leicht angereichert war, jedoch ist das Ausbringen sehr niedrig und wird durch den Austrag von Buntmetallen begleitet. Tabelle 17 zeigt exemplarisch das Ausbringen eines Magnetscheidungsversuchs.

Tabelle 17: Exemplarisches Ausbringen eines Magnetscheidungsversuchs (Jones-Scheider) mit dem Ausgangsmaterial

	Fe	Cu	Pb	Zn	Ba
Einheit	%	%	%	%	%
Magnetische Fraktion	11,1	9,6	10,6	11,4	2,1
Zwischenprodukt	11,00	12,4	11,6	12,6	6,9
Unmagnetische Fraktion	77,9	78,0	77,9	76,0	91,0

4.2.3.4 Flotative Aufbereitung

Tabelle 18 fasst einige für die Flotation relevante Informationen zusammen.

Tabelle 18: Übersicht über wichtige Eigenschaften der wesentlichen Mineralphasen des BTM für die flotative Aufbereitung.

Eigene Tabelle auf Basis von [32, 33, 48–50, 52, 165–167]. Zeta-Potentialmessungen im Anhang A 2

	Benetzbarkeit/kritische Oberflächen-spannung	Isoelektrischer Punkt (Literatur)	Isoelektrischer Punkt (gemessen)	Verfügbare Sammler
Einheit	[mN/m]	pH [-]	pH [-]	
Baryt	> 72	6,5 (syn.), ~ 3 und 11,5 (nat.)	3 & 5,5 3 & 5 - 6 (Probe Bad Lauterberg)	Einige Sammler verfügbar. Meist auch für verschiedene Oxide
Bleiglanz	31,0-49,0	~ 9 (frisch), z.T. < 3 (gealtert)	4,2 - 5,3	Viele, jedoch oftmals Sammler für alle Sulfide
Kupferkies	35-49	z.T. < 3 (frisch), z.T. ~9 (gealtert)	4,5 5,5 - 6,5 (syn.)	
Pyrit	26,5-42,0	~2 (syn., frisch), 2,5 - 7 (nat.)	4,5 - 6,1	
Zinkblende	35-49	3 - 7 (syn., frisch), 3 - 9 (nat.)	4,9 - 5,4	
Wissenbacher Tonschiefer	> 73,7 (Quarz)	3 - 6 (Chlorit), 2 - 9,6 (Illit), < 3,5 (Quarz)	3,5 - 4,5 2 - 3 (SiO ₂ , syn.)	Kaum spezielle Sammler verfügbar
Misch-Carbonat	> 70-73 (Calcite)	5 - 12,5 (Dolomit), 6 - 10, (Rhodochrosit)	2 - 3	
Quelle	[32, 33]	[165]	Eigene Messungen	[48–50, 52, 166, 167]

Die enthaltenen Minerale im Bergeteich sind moderat bis sehr gut benetzbar (Baryt, silikatische und carbonatische Phase), sodass keine Flotation ohne eine weitere Behandlung stattfinden kann. Es gibt jedoch durch die breite Anwendung viele verschiedene Flotationsreagenzien für die Sulfide und für Baryt, jedoch relativ wenige spezifische für die Mischsilikate und -carbonate. Diese werden, vor allem im Gegensatz zu den Sulfiden, bei den wenigen bekannten Anwendungsfällen vorrangig mit Aminen, Hydroxamaten oder Fettsäuren flотиert [22, 49, 50]. Die hierfür grundlegende Oberflächenladung

(Stärke und Vorzeichen) kann nur schwer allgemein charakterisiert werden, da sie von vielen Faktoren abhängt. Ein guter Anhaltspunkt sind die in der Tabelle 18 angegebenen isoelektrischen Punkte. Sie stellen den pH-Wert dar, bei welchem die Oberflächenladung 0 ist. Darüber zeigen die Oberflächen ein negatives, darunter ein positives Potential. Es wird deutlich, dass sich die isoelektrischen Punkte von Silikat und Carbonat deutlich unterscheiden, was eine gemeinsame Flotation erschwert und sich die pH-Bereiche mit negativer bzw. positiver Ladung mit denen der anderen Mineralphasen überschneiden. Es scheint also, dass eine direkte Gewinnung von Carbonaten und Silikaten zumindest aus dem Ausgangsmaterial eher schwierig sein dürfte. Dies konnte auch in Laborversuchen mit dem Ausgangsmaterial bestätigt werden.

Für das Screening potenziell geeigneter Sulfid-Sammler wurden nach einer Literaturrecherche 20 verschiedene Sammler ausgewählt (siehe Tabelle 21). Zu diesen zählen neben den im Rammelsberg verwendeten Xanthaten vor allem Mercaptobenzothiazole, Carbamate und Phospinate, welche in den vergangenen 20 Jahren vermehrt zur Flotation von Sulfiden eingesetzt wurden und zum Zeitpunkt der vorherigen Aufbereitungsuntersuchungen noch nicht oder weniger stark verbreitet waren [40, 48, 52].

Die Tests mit jeweils 250 g/t Sammler zeigten bei pH 9 und 11 insgesamt ein eher unselektives und/oder niedriges Ausbringen der BMS. Ebenso kann ohne weitere Drücker keine hohe Selektivität gegenüber Pyrit erreicht werden. Abbildung 45 zeigt einige Versuchsergebnisse (nur Versuche mit Ausbringen über 20 %).

Nichtsdestotrotz konnte mit der Testreihe gezeigt werden, dass eine Sulfid-Flotation prinzipiell möglich ist. Die besten Sammler Hostaflo LIP, Aerophine 3418A, Aero 7279 und KAX werden in den ausführlichen Flotationsuntersuchungen (Kapitel 5) weiter betrachtet.

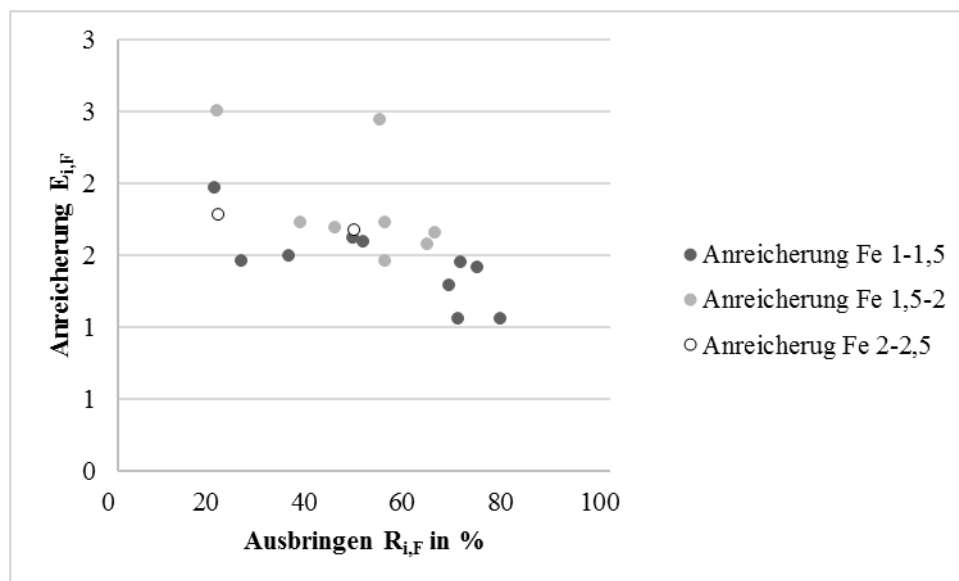


Abbildung 45: Auswahl verschiedener Sammler im Screening zur Sulfid-Flotation

Bei der Baryt-Flotation wurden zehn verschiedene Flotationsreagenzien getestet. Die Sammler im Screening finden sich in Tabelle 22. Darunter waren hauptsächlich Succinamate, Fettsäuren und Alkylsulfate.

Die besten Ergebnisse ließen sich mit Lupromin FP E und Aero 845 erreichen. Es konnte bereits in den Vorversuchen ein Baryt-Ausbringen (Analyse von Barium) von bis zu 80 % erreicht werden. Die Anreicherung schwankte jedoch hierbei um den Faktor 2. Beide Sammler wurden für weitere Untersuchungen ausgewählt. In weiteren Versuchen, in welchen der Sammler Aero 845 analog zu den Prozessentwicklungen von Cordes [49, 110] und einer anderen Studie zur Rückgewinnung von Baryt aus sulfidreichen BTM eingesetzt wurde zeigte sich jedoch, dass mit Lupromin FP E wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden konnten.

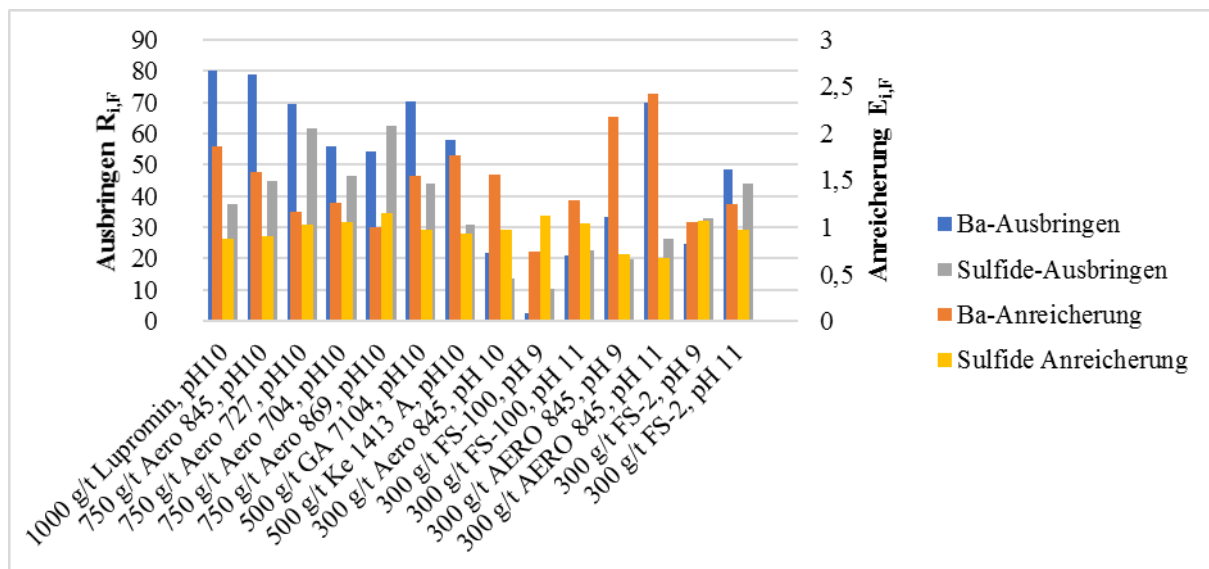


Abbildung 46: Auswahl verschiedener Sammler im Screening zur Baryt-Flotation

Die positiv herausstechenden Sammler Aero 845 und Lupromin FP E recht stark, was sich negativ auf folgende Prozessstufen auswirken kann. Dies ist insbesondere bei Aero 845 der Fall. Da die funktionellen Bestandteile von Aero 845 dem Sammler chemisch relativ ähnlich sind, der bei den WA-Untersuchungen des BO in den 80ern für die Baryt-Flotation ausgewählt wurde, konnten die vorausgehenden Ergebnisse prinzipiell bestätigt werden.

4.2.3.5 Laugung

Tabelle 19 f. fasst einige wichtige Eigenschaften der im Bergeteich enthaltenen Metalle für die Laugung und restlich hydrometallurgische Aufbereitung zusammen. Zunächst wird jeweils aufgeführt, in welchen Mineralen im BO die Elemente vorkommen. Dies ist wichtig, da ähnlich der Flotation die Elemente nicht direkt zugänglich, sondern in ein Mineral eingebettet sind. So kann es zwar sein, dass ein Element eine hohe Löslichkeit in einem Lösemittel hat, jedoch das Lösemittel das Mineral nicht

aufzuschließen vermag. Ebenso lässt sich darüber abschätzen, welche Elemente zusammen in Lösung gehen werden, wenn eine Mineralphase selektiv aufgelöst wird. Die typische Wertigkeit der Ionen in Lösung sowie der Ionenradius sind wichtige Kenngrößen für die Gewinnung durch Ionenaustauscherharze aus den Lösungen. Das Normalpotential gibt darüber Auskunft, wie edel oder unedel die Elemente sind. Dies kann z.B. zur Zementation von Kupfer (edel) durch Zink (unedel) genutzt werden und ist wichtig für galvanische Effekte (2.1.5, Einsatz von CuSO_4 als Beleber für Zink). Die Löslichkeit zeigt an, ob ein Element prinzipiell in den verschiedenen sauren Regimen in Lösung gehen und damit gelaugt werden kann. So zeigt sich schnell, dass z.B. Blei praktisch nicht in Schwefelsäure und kaum in HCl gelöst werden kann. [23, 86, 87].

Tabelle 19: Übersicht über wichtige Eigenschaften der betrachteten Elemente (Wertstoffe oder massenmäßig) des Materials aus dem BO aus Sicht der Hydrometallurgie. Eigene Tabelle auf Basis von [88, 115, 127, 168–170]

	Einheit	Al		Ba		Ca		Cu		Fe		Mg		Mn		Pb		Si		Zn		Quelle										
Wichtigstes Mineral im BO	[-]	Ton-schiefer		Ba[SO ₄]		Misch-Carbonat		CuFeS ₂		Pyrit/Misch-Carbonat		Misch-Carb./Ton-schief.		Misch-Carbonat		PbS		Ton-schiefer		ZnS		[115, 127]										
Ordnungszahl	[-]	13		56		20		29		26		12		25		82		14		30		[88]										
Typische Wertigkeit der Ionen in Lösung	[-]	Al ³⁺		Ba ²⁺		Ca ²⁺		Cu ²⁺		Fe ²⁺		Mg ²⁺		Mn ²⁺		Pb ²⁺		Si ⁴⁺		Zn ²⁺		[88]										
Ionenradius	[Å]	Hydrated Ions mit Angabe der Koordinationszahl																														
			4	0,5	6	1,5	6	1,1	4	0,7	4	0,7	4	0,7	4	0,8	4	1,1	4	0,4	4	0,7	[88, 168]									
		6		0,7	12		1,8	12		1,4	6		0,9	8		1,0	8		1,0	8		1,1	12		1,6	6		0,5	8		1,0	
Normalpotential pH = 0	[V]	-1,676		-2,920		-2,84		0,159		-0,44		-2,356		-1,18		-0,125		-0,808		-0,7626		[88]										
*Normalpotential pH = 14	[V]	-2,310		-2,166		-3,02		-0,08		-0,877		-2,687		-1,55		-0,5		-		-1,285		[88]										
Löslichkeit wichtigstes H ₂ SO ₄ -Salz, 20 °C	[g/l]	Al ₂ (SO ₄) ₃ ca. 360		BaSO ₄ 2,5 x 10 ⁻³		CaSO ₄ 2,4		CuSO ₄ 203		FeSO ₄ 256		MgSO ₄ 300		MnSO ₄ 762		PbSO ₄ 42,5 x 10 ⁻³				ZnSO ₄ 350		[169, 170]										
Löslichkeit wichtigstes HCl-Salz, 20 °C	[g/l]	AlCl ₃ 450		BaCl ₂ 375		CaCl ₂ 740		CuCl ₂ 620		FeCl ₂ 625		MgCl ₂ 542		MnCl ₂ 723 (25 °C)		PbCl ₂ 9,9				ZnCl ₂ 4300		[169, 170]										

Tabelle 20: Übersicht über wichtige Eigenschaften der WKR im Material des BO aus Sicht der Hydrometallurgie. Eigene Tabelle auf Basis von [88, 127, 168, 169, 171, 172]

	In		Ga		Co		Quelle
Wichtigstes Mineral im BO	In Sulfiden von In, Pb, Cu		Vorrangig in Tonschiefer		Vorrangig in Pyrit		[115, 127]
Ordnungszahl	49		31		27		[88]
Typische Wertigkeit in Lösung	In ³⁺		Ga ³⁺		Co ²⁺		[88]
Ionenradius in Å	Hydrated Ions mit Angabe der Koordinationszahl						[88, 168]
	4	0,8	4	0,6	4	0,7	
	8	1,1	6	0,8	8	1,0	
Normalpotential pH = 0 in V	-0,444		-0,529		-0,277		[88]
Normalpotential pH = 14 in V	-		-1,22		-0,733		[88]
Löslichkeit wichtigstes H ₂ SO ₄ -Salz, 20 °C in g/l	In ₂ (SO ₄) ₃ 539,2		Ga ₂ (SO ₄) ₃ , Hoch, jedoch Ga-Passivierung		CoSO ₄ 383 (25 °C)		[169, 171, 172]
Löslichkeit wichtigstes HCl-Salz, 20 °C in g/l	InCl ₃ 1951 (22°C)		GaCl ₃ >800		CoCl ₂ 586		[169, 171, 172]

Versuche zur direkten Laugung zeigten, dass das Lösen von einigen Wertstoffen (z.B. Zink, Kupfer, Indium, Cobalt) zwar prinzipiell möglich ist, jedoch aufgrund des geringen Gehalts relativ ineffizient ist. Dies gilt vor allem für die saure Laugung, bei welcher der Säureverbrauch durch das Auflösen der Carbonat-Phase sehr hoch ist.

Eine In-Situ-Laugung des Materials ist aufgrund der niedrigen Porosität des Materials und der damit verbundenen geringen Durchlässigkeit nicht praktikabel.

4.3 Schlussfolgerungen für die Wiederaufbereitung

Unter Berücksichtigung der Ziele bzw. der abgeleiteten Zielfractionen für die Aufbereitung (4.2.3.1) sowie den Voruntersuchungen (4.2.3.2 - 4.2.3.4) kann ein grobes Verfahrensschema erstellt werden. Wie in Abbildung 47 dargestellt, müssen prinzipiell die Sulfide, die für das AMD-Potential verantwortlich sind und die meisten toxischen Elemente enthalten, abgetrennt werden, damit sich diese nicht über die verschiedenen Prozessprodukte verteilen. Darüber hinaus finden sich in den

Sulfidmineralen der Großteil der wertvollen Elemente wie Cu, Pb, Zn, Ag, Co, Sb und In, die in nachfolgenden (hydro-)metallurgischen Schritten gewonnen werden könnten.

Baryt muss vermutlich nach den Sulfiden gewonnen werden, da beide ausgewählten Barytsammler stark schäumen und so eine nachfolgende Flotation negativ beeinflussen könnten. Ein Barytkonzentrat in Produktqualität (> 95 %) kann vermutlich ebenfalls leichter erreicht werden, wenn die Sulfide, insbesondere der massenmäßig bestimmende Pyrit, zuvor entfernt wurden.

In einer dritten Flotation oder physikalischen Trennung könnte eine inerte Fraktion abgetrennt werden, um zum Beispiel in die Baumaterialproduktion eingespeist zu werden. Die Untersuchung muss jedoch mit dem Bergematerial des zu entwickelnden Prozesses durchgeführt werden. Aus dem Basismaterial kann Vorversuchen zufolge durch Gleichfälligkeitseffekte sowie Überlagerung der Oberflächenladung keine Abtrennung erfolgen. Zur Abtrennung und Veredelung des inerten Materials konnten im Rahmen der Arbeit aus zeitlichen Gründen keine ausführlichen Untersuchungen durchgeführt werden.

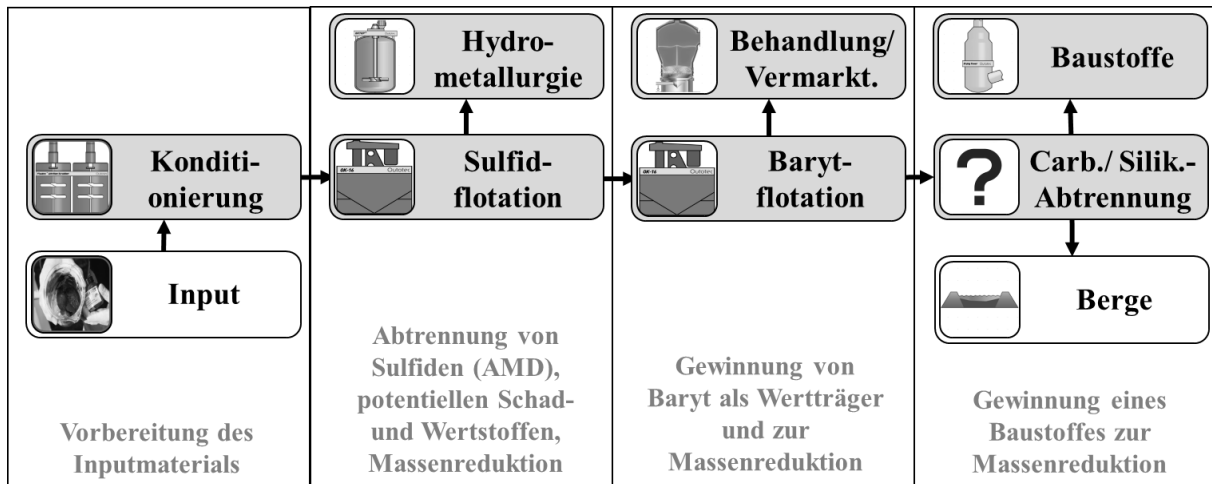


Abbildung 47: Vereinfachter Verfahrensansatz für die WA des BT BO inklusive der Prozessziele

5 Material und Methoden

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Versuche zur mechanischen Vorbehandlung, Flotation und hydrometallurgischen Weiterverarbeitung mit unterschiedlichen Chemikalien durchgeführt, die in diesem Kapitel beschrieben werden. Weiterhin wurden eine Reihe von verschiedenen Analysemethoden angewendet.

5.1 Versuchsmaterial

Das Versuchsmaterial stammte aus einer Probebohrungskampagne im Jahre 2015 im Projekt REWITA. Das Material stammt aus technischen Gründen ausschließlich aus dem unteren BT-Becken und wurde feucht, kühl und luftdicht gelagert. Die Limitierung auf das untere Becken sollte durch den relativ homogenen Mineralbestand eine repräsentative Aussage, sollte im Falle einer weiteren Optimierung jedoch validiert werden. Proben, an denen sich Alterationen während der Lagerung zeigten, etwa eine rötliche Färbung durch Oxidation, wurden verworfen. Wie oben gezeigt, ist das BTM relativ homogen, abgesehen von einer leichten quantitativen Verschiebung der Phasenanteile mit der Tiefe des BT. Eine separate Aufbereitung verschiedener Abbauhorizonte scheint derzeit nicht erforderlich, da das Material über die Teufe sehr homogen ist. Es wurde stattdessen bei den Versuchen darauf geachtet, dass das Aufgabematerial den gesamten Bohrhorizont repräsentiert. Hierzu wurde für alle Versuche eine Mischung aus Material aus dem gesamten Tiefenprofil des BT genutzt. Bei den erstellten Proben gibt es leichte Schwankungen hinsichtlich der genauen Zusammensetzung, sie entsprechen jedoch relativ gut dem oben in Tabelle 4 vorgestellten durchschnittlichen Gehalt aller analysierten Bohrproben mit einer relativen Abweichung von bis zu 10 %.

5.2 Chemikalien

Alle verwendeten Basischemikalien wurden mindestens in technischer Qualität eingesetzt.

Tabelle 21 - Tabelle 27 listen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien auf.

Tabelle 21: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Sulfid-Sammler

Name	Hersteller	Art
Aero 3926	Cytec	Thiophosphat; modifizierte Thionocarbamate
Aero 404	Cytec	Mercaptobenzol
Aero 407	Cytec	Mercaptobenzol
AERO 5100	Cytec	Modifizierte Thionocarbamate
Aero 5100	Cytec	Thionocarbamate
AERO 7279	Cytec	Thiophosphat; modifizierte Thionocarbamate
AERO XD 5002	Cytec	Thionocarbamate
Aerophine 3418A	Cytec	Natrium Diisobutyl-dithiophosphinate
Danafloat 068	Cheminova	Phosphorodithioat und Kresole
Danafloat 133	Cheminova	Dithiophosphat
Danafloat 233	Cheminova	Phosphorodithioat
Hostafloat LIB	Clariant	Aliphatisches Dithiophosphat
Hostaflot LET	Clariant	Mercaptobenzol
Hostaflot LIP	Clariant	Aliphatisches Dithiophosphat
Hostaflot M 91	Clariant	Mercaptobenzol
Hostaflot X-23	Clariant	Thionocarbamat
Hostaflot X-231	Clariant	Thionocarbamat
Vers. Xanthate	Tokyo Chemical Industry	Alkalixanthogenate
ShellSol D70	Shell	Kohlenwasserstoffe (C11-C14 Parffine/Naphthene), aromatifrei

Tabelle 22: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Sammler (außer Sulfide)

Name	Hersteller	Art
Baryt-Sammler		
Aero 704	Cytec	Fettsäure
Aero 827	Cytec	Alkylsulfat
Aero 845	Cytec	Alkylsulfat
Flotinator FS-100	Clariant	Fettsäure
Flotinator FS-2	Clariant	Fettsäure
GA 7104	Zschimmer & Schwarz	Dinatriumsulfosuccinamat
Lupromin FP E FP 199	BASF	Fettalkohol/Sulfosuccinamat
Lupromin FP E	BASF	Fettalkohol/Sulfosuccinamat
Ke 972 (Sulfofon C 30)	Henkel	Natrium-Oleat
Ke 1413 A	Henkel	Natrium-Oleat
Carbonat-/Silikat-Sammler		
Aero 6493	Cytec	Hydroxamat
Aero 704	Cytec	Fettsäure
EDA	Clariant	Alkyl-Ether-Amin
Flotigam 2835	Clariant	Alkyl-Ether-Diamin
Flotigam DAT	Clariant	Alkyl-Ether-Diamin
Flotinator FS-2	Clariant	Fettsäure
Flotinator FS-2	Clariant	Fettsäure

Tabelle 23: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Schäumer

Name	Hersteller	Art
Flotanol D14	Clariant	Alkyl-Polyglycole
MIBC	Cytec	Methyl-Isobutyl-Carbinol
Pinienöl	Cyanamid	Organisches Öl
Flotanol C7	Clariant	Polypropylen-Glycol
Montanol 800	Clariant	Aliphatische Alkohole; Ester; Ether
Testbenzin	Roth	Unpolarer Sammler/Schäumer

Tabelle 24: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Beleber

Name	Hersteller	Art
CuSO₄	Sigma-Aldrich	Zink-Beleber
NaHS	Sigma-Aldrich	Reduktionsmittel
Na₂S	Riedel-de Häen	Reduktionsmittel
BaCl₂	Merck	Baryt-Beleber
PbCl₂	Sigma-Aldrich	Blei-Beleber
Pb(CH₃COO)₂	Roth	Blei-Beleber

Tabelle 25: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Drücker

Name	Hersteller	Art
AERO 7260 GCA	Cytec	Eisendrucker, Polyacrylamid
Aero 7261 A	Cytec	Eisendrucker, Polyacrylamid, Eisencyanat
AlCl₃	Riedel-de Häen	Silikat-/Carbonat-Drücker
CaCl₂	Sigma-Aldrich	Silikat-/Carbonat-Drücker
F- 100, 200, 220, 250, 500	Pionera	Organisches Polymer (Ligninsulfonat), vers. Zielstoffe
FeCl₃	Sigma-Aldrich	Baryt-Drücker
Gelbdextrin	Hoechst und Chemy	Eisen und Matrix-Drücker Polymer
Ligninsulfonat	Sigma-Aldrich, Zellstofffabrik Waldhof	Silikat-/Carbonat-Drücker, Polymer
NaCN	Merck	Eisendrucker
Natronwasserglas	WHC-Chemie	Silikat-Drücker
Quebracho	-	Tannin-Zellulose, Matrix und Eisendrucker
Stärke	Riedel-de Häen, Mondamin	Eisen und Matrix-Drücker Polymer
ZnSO₄	Riedel-de Häen	Zink-Drücker
NaF	Riedel-de Häen	Matrixdrücker
Natriumthiosulfat	Sigma-Aldrich	Matrixdrücker

Tabelle 26: Übersicht über die zur Flotation verwendeten Reglern

Name	Hersteller	Art
Calciumoxid	Merck	Anorganische Base
Natronlauge	Merck	Anorganische Base
Natronwasserglas	WHC-Chemie	Dispergiermittel
Salzsäure	Honeywell	Anorganische Säure
Schwefelsäure	Honeywell	Anorganische Säure

Tabelle 27: Übersicht über die genutzten Chemikalien in den hydrometallurgischen Operationen

Name	Hersteller	Art
Amberlite IRC748	Rohm & Haas Resins	Ionenaustauscherharz, Iminodiessigsäure
Ammoniakwasser	Merck	Anorganische Base
Anorganische Metallsalze (Sulfate/Chloride)	Sigma-Aldrich/Roth	Erstellung der Generischen Lösungen
Antispumin NPK	Stockhausen	Entschäumer, Methyl-2H/Methyl-4
Citronensäure	Roth	Organische Säure
Dowex M4195	Dow	Ionenaustauscherharz, Bis-Picolylamin
Essigsäure	Roth	Organische Säure
Lewatit AF 5	Lanxess	Ionenaustauscherharz, Carbonmatrix und Carboxy-Gruppe
Lewatit SP 112	Lanxess	Ionenaustauscherharz, Sulfonsäure
Lewatit TP 207	Lanxess	Ionenaustauscherharz, Iminodiessigsäure
Lewatit TP 220	Lanxess	Ionenaustauscherharz, Bis-Picolylamin
Na₂S	Riedel-de Häen	Anorganisches Fällungsmittel
NaHS	Sigma-Aldrich	Anorganisches Fällungsmittel
Natronlauge	Merck	Anorganische Base
Purolite A 400L	Purolite	Ionenaustauscherharz, Styrene
Purolite A 830		Ionenaustauscherharz, Polyacryl/Divinylbenzol
Purolite D5041	Purolite	Ionenaustauscherharz, Sulfonsäure
Purolite S930 Plus	Purolite	Ionenaustauscherharz, Iminodiessigsäure
Purolite S950	Purolite	Ionenaustauscherharz, Aminophosphonsäure
Purolite S957	Purolite	Ionenaustauscherharz, Phosphonsäure
ROTISTAR ICP- Standards	Roth	Erstellung der Generischen Lösungen, Spurenmittel
Salzsäure	Honeywell	Anorganische Säure
Schwefelsäure	Honeywell	Anorganische Säure
SE 47	Wacker-Chemie	Entschäumer, Silikonbasis
Wasserstoffperoxid	Roth	Oxidationsmittel
Zink-Pulver	Roth	Fällungsmittel

5.3 Analytik

5.3.1 Chemische Zusammensetzung

5.3.1.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) gehört zu den Analyseverfahren der optischen Atomemissions-Spektrometrie. Diese nutzen aus, dass energetisch angeregte Atome spezifische Strahlenspektren emittieren. Die gemessene Strahlung bei der ICP-OES liegt im UV/VIS-Strahlungsbereich und die Anregung erfolgt durch das Verdampfen sowie Ionisieren in einem heißen Plasma aus einem Hilfsgas (meist Argon). Das emittierte Spektrum wird mittels Detektoren aufgefangen, gemessen und mithilfe von Referenzstandards ausgewertet. [173]

Weil nur Flüssigkeiten in dem Plasma gemessen werden können, müssen die Proben vor der Analyse nass-chemisch aufgeschlossen werden. Die Art und Anzahl der Aufschlüsse richten sich nach den zu analysierenden Elementen. [173]

Die Präparation der festen Proben umfasste das Trocknen und Mörsern. Die festen Proben wurden mit Königswasser in einem Mikrowellenaufschlussgerät aufgelöst. Aus diesen Aufschlüssen konnten die meisten Elemente analysiert werden (Ag, As, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Mn, Ni, Sb, Tl, Zn). Einige Elemente, vor allem die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Silizium erforderten einen zusätzlichen Aufschluss durch eine Lithiumtetraboratschmelze mit anschließender Laugung (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Pb, Si).

Die Analytik wurde vom Labor des IFAD mit dem Gerät ICP5100 der Fa. Agilent durchgeführt. Das Verfahren wurde durch die Analyse von zwei Referenzmaterialien anhand der Elemente Ag, As, Au, Ca, Cd, Cu, Fe, Ga, In, Pb, Si und Zn ausführlich untersucht und validiert.

5.3.1.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Da der Gehalt einiger Spurenelemente wie z.B. In, Ga, Ag, Sb und Tl in vielen Proben unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-OES liegt, wurde für diese Elemente - falls nicht anders angegeben - die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma genutzt (ICP-MS). Während die ICP-MS hinsichtlich Probenpräparation, Aufschluss und Anregung große Ähnlichkeit zur ICP-OES aufweist und analog durchgeführt wurde, werden die im Plasma generierten Ionen anders gemessen. In diesem Fall werden die generierten Ionen in ein Massenspektrometer gefördert und dort gemessen. Diese aufwendigere Technik erlaubt das Messen von kleinsten Spuren, ist jedoch auch anfälliger für Verschmutzungen. [173]

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden von Personal der Analytiklabore des IFAD und IELF durchgeführt. Genutzt wurde das Gerät iCAP Q der Fa. Thermo Scientific im IELF nach Aufschlüssen wie oben beschrieben. Für die Analyse im ICP-MS wurde die Proben mit internen Standards (1 µg/l Rh und Re) versetzt, um eine genaue Verdünnung zu erreichen.

5.3.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gehört ebenfalls zu der Gruppe der Emissionsspektrometrie, obgleich das genutzte Strahlenspektrum und die Anregung sich stark unterscheiden. Hierbei wird aus der Röntgenfluoreszenz der zu analysierenden Probe auf dessen chemische Zusammensetzung geschlossen. Dafür wird die Probe mit hochenergetischer Strahlung (meist Röntgenstrahlung) bestrahlt, was dazu führt bzw. führen kann, dass Elektronen aus den Atomschalen der Elemente herausgeschlagen werden. Diese Lücken in den Atomschalen werden von Elektronen höherenergetischer Atomschalen geschlossen. Hierbei senden sie eine Strahlung, die sogenannte Fluoreszenz, genau der Energie aus, welche der elementspezifischen Differenz der Schalenenergien entspricht. Durch das Detektieren und Messen der Strahlung kann die Zusammensetzung der Probe berechnet werden. [173]

Verfügbare RFA-Geräte lassen sich nach dem Messprinzip grob in zwei Klassen teilen. Auf der einen Seite gibt es wellenlängendispersive Messsysteme, in welchem die Strahlung auf Basis der Bragg-Gleichung durch einen Kristall in einzelne Wellenlängen aufgebrochen und gemessen wird. Diese Art der Messung ist sehr genau, da die Energie der Strahlung nur von ihrer Frequenz bzw. Wellenlänge abhängt. Auf der anderen Seite kann die Energie der Strahlung auch direkt gemessen werden, was deutlich zeit- und platzsparender ist, jedoch auch anfälliger für Überlagerungen und daher ungenauer. Prinzipiell ist die Röntgenfluoreszenzanalyse eine vergleichende Analytik, deren Ergebnisse teilweise stark von der Zusammensetzung der Probe abhängen. Daher muss für die quantitative Bestimmung eine Kalibrierung vorgenommen werden. Leichte Elemente können aufgrund ihrer insgesamt niedrigen Schalenenergie nur schwer bestimmt werden, die Begrenzung ist apparat- und probenabhängig. Dies betrifft jedoch nicht die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Elemente. Ebenso muss beachtet werden, dass die RFA Proben nur oberflächlich analysieren kann, da die genutzte Strahlung maximal wenige µm in das Material eindringt und herausstrahlt. [173]

Im Rahmen des Projekts REWITA wurden einige Proben mit einer stationären, wellenlängendispersiven RFA des IELF gemessen. Da diese Messungen nur vereinzelt aufgegriffen und in Schirmer et al. erklärt werden, sollen sie hier nicht weiter beschrieben werden [115].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Verkürzung der Analysezeiten viele Feststoffproben mit einer mobilen RFA-Pistole gemessen. Hierfür wurden die Proben getrocknet, homogenisiert und gemörsert. Die Proben wurden dann durch die Probetüten aus Polyethylen (strahlendurchgängig) mit dem Gerät XL3 Analyzer der Firma Niton (IELF) unter Nutzung des Messprogramms „Minerale mit Cu/Zn“ sowie

allen verfügbaren Energiefiltern 100 Sekunden gemessen. Hierbei wurden die Elemente bzw. standardisierten Minerale Ba, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Al_2O_3 , SiO_2 und CaO gemessen. Diese Elemente sowie die erreichbare Messgenauigkeit reichen vor allem in den Untersuchungen der mechanischen Aufbereitung sowie der Einschätzung der Flotationserfolge aus.

Die Messungen erfolgten - abgesehen von einigen Proben zu Beginn der Untersuchungen - mit einer Kalibration auf Basis von Analytikdaten durch ICP-OES und die RFA-Pistole. Hierfür wurde das von dem Hersteller mitgelieferte Kalibrationsprogramm (Microsoft Office Excel Datei) CorrectCalc7 genutzt. Abbildung 48 zeigt beispielhaft die erhobene Kalibrationsgrade für Eisen im bereitgestellten Kalibrationsprogramm. Wie die geringe Standardabweichung von $R^2 = 0,9928$ sowie die grafische Darstellung auf der rechten Seite des Bildes zeigen, konnte über verschiedene Proben (Ausgangsmaterial, Flotate und Berge aus der Baryt- und Sulfid-Flotation) ein sehr guter linearer Zusammenhang gefunden werden. Tabelle 28 fasst die Kalibrationsdaten für die wichtigsten Zielelemente im BTM zusammen.

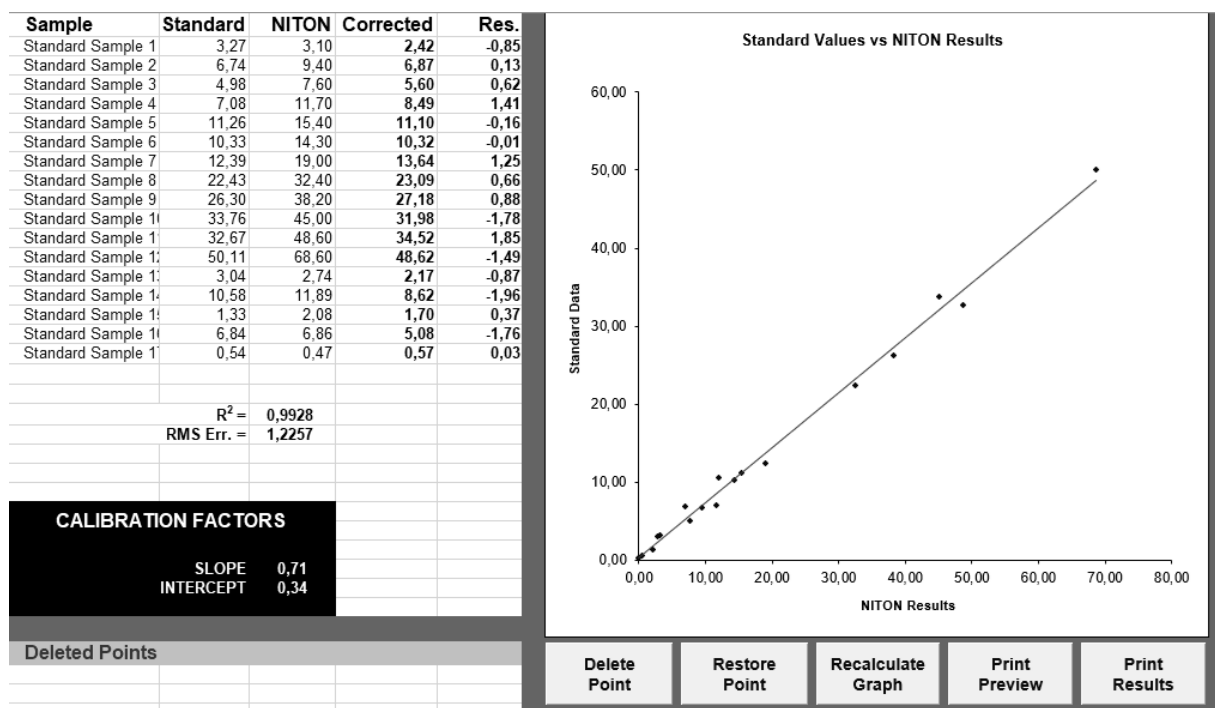


Abbildung 48: Kalibrationsgrade am Beispiel von Eisen in CorrectCalc7

Tabelle 28: Kalibrationsparameter für die RFA-Pistole XL 3 Analyzer der Firma Niton. Wichtigste Zielelemente in dem BTM

Element	Steigung	y-Achsenabschnitt	R ²
Ba	0,73	-1,14	0,9795
Fe	1,15	0,38	0,9849
Cu	1,19	-0,01	0,9790
Zn	1,06	0,10	0,9790
Pb	1,10	0,08	0,9729

5.3.2 Phasenidentifizierung

5.3.3 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie (RDA) wird durch spezifische Röntgenstrahlung die Kristallstruktur einer Probe auf Basis der Bragg-Gleichung (Strahlungsbeugung im Kristall) festgestellt. Hierfür muss die zu analysierende Probe in einem Röntgenstrahl rotiert und die abstrahlende Röntgenstrahlung unter Berücksichtigung des Ein- und Ausfallswinkels gemessen werden. Wird konstruktive Interferenz durch Detektoren festgestellt, kann hierdurch der Abstand der Atome im Kristallgitter identifiziert werden. Durch den Abgleich mit einer Datenbank können die gemessenen Atomgitterabstände verschiedenen Phasen zugeordnet werden. Die RDA ermöglicht es, kristalline Phasen in der Probe zu identifizieren, erkennt aber keine amorphen Strukturen. Weitere Schwächen zeigt die RDA bei der Analytik von gering vertretenen Phasen (< ca. 3 %) durch das Strahlungshintergrundrauschen. Ebenso erschwert das Vorliegen von vielen verschiedenen, unbekannten Phasen die Zuordnung von Interferenzpeaks. [173]

Die Analytik wurde vom Labor des IFAD mit dem Gerät X'Pert MPD der Fa. Panalytical sowie der bereitgestellten Datenbank durchgeführt.

5.3.3.1 Phasenberechnung

Zusätzlich zur RDA wurde für einige Proben die Gesamtmineralzusammensetzung (wie Pyrit, Carbonat, Baryt, siehe 3.4) aus den Analytikwerten berechnet. Diese Berechnung geht davon aus, dass alle vorliegenden Phasen und ihre jeweilige Zusammensetzung bekannt sind. Auf Basis der definierten Phasen werden dann die Analytikwerte verrechnet und ausgeglichen, bis die Mineralzusammensetzung der Proben bestimmt ist. Der Analytikansatz sowie die zugrunde liegenden Mineralphasen ist in Schirmer et al. beschrieben worden [115]. Ungenauigkeiten ergeben sich durch vereinfachende Annahmen (z.B. gibt es vereinzelt Ba-Silikate neben Baryt) und eine schwankende Phasenzusammensetzung (z.B. Mischcarbonat). Nicht mehr anwendbar ist diese Methode nach der Veränderung der Phasen (z.B. durch Laugung). Die Berechnungen wurden größtenteils vom IELF durchgeführt.

5.3.4 Physikalische Analytik

5.3.4.1 Partikelgrößenverteilung

Die Siebungen im Bereich über 20 µm wurden mit Analysesieben gemäß DIN 3310-1 (Firma Retsch oder Haver & Boecker) mit Wasser auf einem Analysesiebturm durchgeführt (20 Minuten, Intervall 5, Intensität 7). Bei der Siebgehaltsanalyse wurden darüber hinaus zwei Siebschnitte bei 10 und 5 µm mit Ultraschallunterstützung im Wasserbad durchgeführt. Die Durchführung dieser Versuche dauerte 5 Stunden.

Die meisten PGV wurden im Bereich 0 – 875 µm mittels Laserbeugung erhoben. Die Laserbeugung nutzt aus, dass kleine Partikel, die durch monochromatisches Licht geführt werden, durch Beugung ein typisches kreisförmiges Interferenzmuster erzeugen. Aus diesem Interferenzmuster kann durch verschiedene Modelle (Fraunhofer- oder Mie-Theorie) die Partikelgröße berechnet werden. [174]

Die Messungen fanden in Suspension (1 %-Natriumdiphosphat-Lösung als Dispergierhilfe) statt. Für die Untersuchungen wurde das Gerät HELOS der Firma Sympatec mit dem Nassdispergierer QUIXEL eingesetzt. Die optische Trübung wurde zwischen 10 – 15 % eingestellt, als Heywood-Faktor 1,3 angenommen. Die Proben wurden vor Zugabe (1 Minute) und in der Dispergiereinheit (30 Sekunden) mit Ultraschall behandelt, um Agglomeraten entgegenzuwirken. Bei der Probenahme ist zu beachten, dass die Proben sehr klein sind (1-5 ml). Hierdurch könnte bei inhomogenem Material oder vereinzelt großen Partikeln das Messergebnis ins Feinere verschoben werden.

5.3.4.2 Zeta-Potential

Das Zeta-Potential als eine Messgröße für die Oberflächenladung wurde am IFAD mit einem Zetasizer Nano Z der Firma Malvern gemessen. Die Messung wird auf Basis der elektrophoretischen Mobilität der Partikel mit Lichtstreuung durchgeführt. Genutzt wird hierbei die Laser-Doppler-Anemometrie. [175]

Die Proben müssen für die Messung fein gemahlen bzw. gemörsert vorliegen. Der pH-Wert wird durch eine automatische Titration mit NaOH und H₂SO₄ eingestellt.

5.3.5 Weitere Analytik

5.3.5.1 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie basiert auf der Messung des Gewichts einer Probe während des Temperaturanstiegs. Genutzt wird hierfür prinzipiell eine Mikrowaage in einem geregelten Ofen. Hierdurch lassen sich thermisch bedingte Phasenumwandlungen, wie etwa das Oxidieren von Pyrit zu SO₂ und FeO_x, messen. Die Analysen wurden vom Institut für mechanische Verfahrenstechnik mit dem Gerät TG 209 F1 Libra der Firma Netsch durchgeführt. [173]

5.3.5.2 Eluationstests

Die Eluationstests wurden, falls nicht anders angegeben, gemäß DIN 38414-4 (DEV S4) vom Labor des IFAD durchgeführt. Es wurden 100 g Feststoff eingewogen und in 1 l Kolben 24 Stunden in Überkopfschüttlern vermischt. Daraufhin wird der Feststoff abgetrennt und die flüssige Phase beprobt. Die Proben wurden mit einem ICP-OES-Scan auf gelöste Elemente untersucht, die nach Deponieverordnung und der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall relevant und in dem BTM prinzipiell vorhanden sind. Elemente mit auffälligem Peak sowie die in anderen Versuchen standardmäßig untersuchten Elemente wurden bei den Eluationstests herangezogen.

Die Proben wurden extern (CUTEC) nach Extraktion durch Ionenchromatographie auf organische Verbindungen sowie auf Anionen untersucht. Gelöste Kationen wurden wie oben beschrieben durch ICP-OES und -MS im Labor des IFAD bestimmt.

5.3.5.3 Trocknen und Glühen der Proben

Das Trocknen der Proben wurde bei 105 °C in belüfteten Trockenschränken für mindestens 5 Stunden, oder bis keine Gewichtsabnahme mehr festgestellt werden konnte, durchgeführt. Geglüht wurden die Proben bei 550 °C für 2 Stunden in Veraschungsöfen. Hinzu kommt eine Aufwärm- und Abkühlzeit, die nicht weiter definiert wird, aber über 60 Minuten liegt. Die Proben werden jeweils vor und nach dem Trocknen bzw. dem Glühen verwogen.

5.3.5.4 Feststoff- und Dichtebestimmung

Für die Feststoffbestimmung wurde nach gründlichem Homogenisieren ein definiertes Volumen (> 150 ml) Suspension aus der Gesamtprobe gezogen. Diese wurde analog zur Trocknung für mindestens 12 Stunden oder bis keine weitere Gewichtsabnahme festgestellt werden konnte bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Proben werden jeweils vor und nach der Feststoffbestimmung gewogen. Der Einfluss einer möglichen Salzfracht kann vernachlässigt werden, da sie in den Proben ohne Laugung relativ niedrig liegt.

Die Dichtebestimmung in Pyknometern wurde gemäß DIN EN ISO 2811-1:2011-06 durchgeführt.

5.4 Auswertung

5.4.1 Kennzahlen

Im Rahmen der Arbeit werden einige Kennzahlen benutzt, um die Versuchsergebnisse quantitativ zu bewerten. Diese sind das Masseausbringen, das Elementausbringen und die Anreicherung. Im Folgenden sollen diese Kennzahlen eingeführt werden. Zum einfacheren Verständnis werden die

Kennzahlen in den Beispielen für die Flotation mit einer Flotat- und Berge-Fraktion angegeben. Die Kennzahlen können analog für mehrere Fraktionen und die hydrometallurgischen Operationen aufgestellt werden.

Das Masseausbringen R_m in die Fraktion k gibt an, wie groß der Anteil des Ausgangsmaterials ist, der durch die Trennung in die entsprechende Fraktion überführt wird. Dieser Wert bezieht sich auf den Feststoff und berechnet sich wie in Formel (17) angegeben. Das Ausgangsmaterial kann ebenfalls durch die Addition der Massen des Flotats bzw. der Flotate (F_x) und der Berge (B) berechnet werden. Entsprechend kann auch das Masseausbringen für andere Fraktionen berechnet werden.

$$R_{m,F} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_F}{m_{AM}} * 100 = \frac{m_F}{m_F + m_B} * 100 \quad (17)$$

Das Elementausbringen $R_{i,k}$ quantifiziert den Austrag des Elements i in eine Flotationsfraktion k . Formel (18) gibt die Berechnung für das Elementausbringen in das Flotat im Falle einer Flotation mit zwei Fraktionen an. Das Ausbringen lässt sich analog für die hydrometallurgischen Untersuchungen berechnen.

$$R_{i,F} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_{i,F}}{m_{i,\text{gesamt}}} * 100 = \frac{m_{i,F}}{m_{i,F} + m_{i,B}} * 100 \quad (18)$$

Die Masse der einzelnen Elemente in den Fraktionen k wird in der Regel über die gemessene Gesamtmasse der Fraktion sowie dem Elementgehalt $c_{i,k}$ bestimmt, wie Formel (19) zeigt.

$$m_{i,k} = m_k * c_{i,k} \quad (19)$$

Die Anreicherung E eines Elements i ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Selektivität. Sie ist wie in Formel (20) entweder als das Verhältnis von Elementkonzentration c_i in der Fraktion k im Verhältnis zur Elementkonzentration im Ausgangsmaterial $c_{i,\text{Ausgangsmaterial}}$ oder dem Verhältnis von Elementausbringen $R_{i,k}$ zum entsprechenden Massenausbringen $R_{m,k}$ definiert.

$$E_{i,F} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{R_{i,F}}{R_{m,F}} * 100 = \frac{c_{i,k}}{c_{i,AM}} \quad (20)$$

An einigen Stellen im Text wird über die oben genannten Kennzahlen hinaus noch das kumulierte Ausbringen/die kumulierte Anreicherung genutzt, welche mit $\Sigma R_{i,k}$ oder $\Sigma E_{i,k}$ bezeichnet werden. Diese zeigen an, dass das Ausbringen oder die Anreicherung mehrerer Flotationen zusammengerechnet wurden, um z.B. bei einem zeitlichen Verlauf das kumulierte Ausbringen bis zu einem bestimmten Zeitpunkt darzustellen.

5.4.2 Statistische Versuchsplanung

Einige Versuchsreihen, insbesondere die Laugungsuntersuchungen, wurden mithilfe einer statistischen Versuchsplanung ausgelegt und ausgewertet. Mithilfe der statistischen Versuchsplanung soll mit einem möglichst niedrigen Versuchsaufwand ein mehrdimensionaler Ergebnisraum beschrieben werden. In der statistischen Versuchsplanung werden hierzu die Parameter nicht einzeln verändert wie in der klassischen Vorgehensweise, sodass auch Interdependenzen deutlicher herausgearbeitet werden können. Wichtig hierfür sind die Kenntnis der Grundmechanismen der Reaktionen sowie eine gute Reproduzierbarkeit. [176]

Im Rahmen der Arbeit wurde das Programm Design Expert 10 der Firma Stat-Ease für Vorversuche genutzt.

5.5 Versuchsdurchführung

5.5.1 Laborflotation

Es wurden zahlreiche Flotationen im Rahmen dieser Arbeit unternommen, sodass hier nur der allgemeine Ablauf zusammengefasst werden kann. Sollten Änderungen vorgenommen worden sein, sind diese im Text angegeben.

Für die Flotation wurden zunächst die notwendigen Reagenzien zur besseren Dosierung in 1 Gew.-% Lösungen mit deionisiertem Wasser angesetzt. Bis auf den Schäumer, pH-Wert Regulatoren, Dispergiermittel sowie die Lösungen der anorganischen Salze wurden alle Reagenzien maximal sechs Stunden vor der Versuchsdurchführung vorbereitet. Dies ist insbesondere bei den teilweise instabilen Sammlern (wie etwa KAX) wichtig. Das Ausgangsmaterial wurde wie oben beschrieben als Suspension mit 55 – 75 % Feststoffanteil angesetzt und für maximal 2 Monate gelagert.

Zur Laborflotation wurden 1 l Flotationszellen vom Typ Denver genutzt, die am IFAD entwickelt und gebaut worden sind. Bei verketteten Flotationen kamen teilweise zusätzlich 0,5 und 2 l Tröge zum Einsatz. Abbildung 49 zeigt einen der genutzten Laborflotationsapparate. Die Flotationen wurden bei 2500 U/min (2000 U/min bei eingeschalteter Begasung), Raumtemperatur (20 – 25 °C) sowie Begasungsstufe 6 (160 l/h) durchgeführt. Tabelle 29 fasst die durchgeführten Schritte in der Laborflotation zusammen. Bei den Baryt-Flotationen wurden die Flotationschemikalien in die Ausgangsmaterialsuspension gegeben und einer Attrition zugeführt, da v.a. die Baryt-Sammler bei Feststoffgehalten über 55 % während der Konditionierung bessere Ergebnisse zeigen.

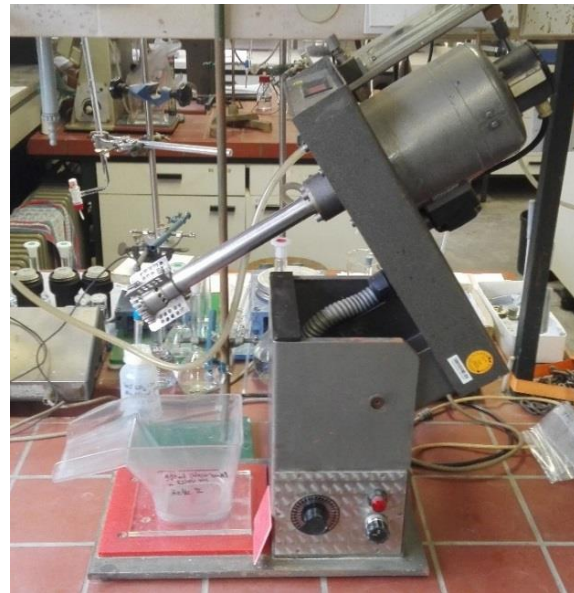
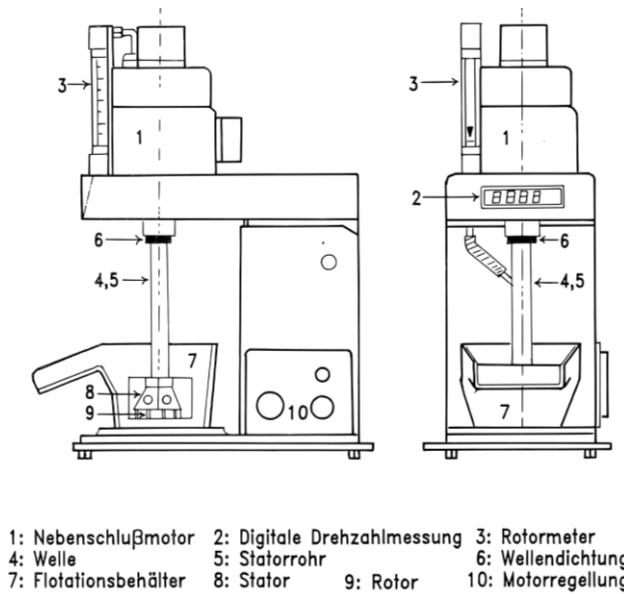


Abbildung 49: Verwendete Flotationsapparat mit 1 l Trog. Links Konstruktionszeichnung mit Legende, rechts Foto im Labor.
Eigenbau IFAD

Tabelle 29: Ablauf der Laborflotation. B steht für die Baryt-, S für die Sulfid- und I für die IM-Flotation.

	Schritt	Kommentare	Bei der Flotation von
1	Abwiegen des Ausgangsmaterials	300 g/l	B, S, I
2	Zugabe von Sammler, Dispergiermittel, Drücker und Beleber		B
3	Attrition des Materials	300 U/min, 10 Minuten	B
4	Einfüllen der Suspension in die Zelle und Auffüllen	5 Minuten konditionieren	B, S, I
5	pH-Wert-Einstellung	5 Minuten konditionieren	B, S, I
6	Beleber-Zugabe	5 Minuten konditionieren	S, I
7	Drücker-Zugabe	5 Minuten konditionieren	S, I
8	pH-Wert-Kontrolle	5 Minuten konditionieren	S, I
9	Sammler-Zugabe	5 Minuten konditionieren	S, I
10	Schäumer-Zugabe	5 Minuten konditionieren	B, S, I
11	pH-Wert-Kontrolle	5 Minuten konditionieren	B, S, I
12	Flotation	5 Minuten Flotation oder bis kein Schaum	B, S, I
	Wiederholung der Schritte 5 – 12 bei Flotation mit gestufter Dosierung		S

Das Flotat wurde manuell abgezogen und aufgefangen. Sowohl Flotat als auch Berge wurden entwässert (Blaubandfilter und Unterdruck), getrocknet, verwogen, gemörsert und analysiert.

5.5.2 Flotations-Verschaltung (Scale-Up)

Die Flotation wurde nach Prozessentwicklung in den Laborflotationszellen auf größere Zellen übertragen, um Scale-Up-Effekte, sowie eine Prozessverschaltung zu überprüfen und Material für folgende Aufbereitungsschritte zu gewinnen. Genutzt wurden hierfür Flotationsbänke (Eigenbau) wie in Abbildung 50 dargestellt. Es handelte sich hierbei um drei serielle Denver-Zellen, deren Zwischenwände entfernt wurden. Insgesamt hatte die resultierende Flotationszelle mit drei Rührer-Belüfter-Systemen ein Fassungsvermögen von 15 l. Für die Flotation genutzt wurde ein Trübevolumen von 14 l. Der Ablauf entspricht der Flotation oben, jedoch wurden nach Vorversuchen die Konditionierungszeiten auf 10 Minuten (Attritor 30 Minuten) und die Flotationszeit auf 15 Minuten erhöht. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Rührer betrug jeweils 1300 U/min und der Gaseintrag 600 l/h.

Nach dem Absetzen (12 Stunden) der Suspensionen und dem Abziehen der Klarwasserzone wurden die Flotationsfraktionen mit Druckfilterpressen (Blaubandfilter) entwässert. Repräsentative Proben wurden nach einem erneuten Anmischen mit geringem Flüssigkeitsanteil aus der Suspension gezogen (ca. 200 ml) und wie oben beschrieben für die Analyse vorbereitet. Zwischen zwei verschiedenen Rougher-Flotationen wurde das Wasser ausgetauscht. Hierfür wurde der Rückstand erst wie beschrieben entwässert, dann neu suspendiert.

Nur die Rougher-Flotationen wurden im Scale-up auf diese Art und Weise durchgeführt. Nachfolgende Flotationen wie Cleaner und Scavenger wurden gemäß der Flotationsbeschreibung im Labormaßstab oben durchgeführt.

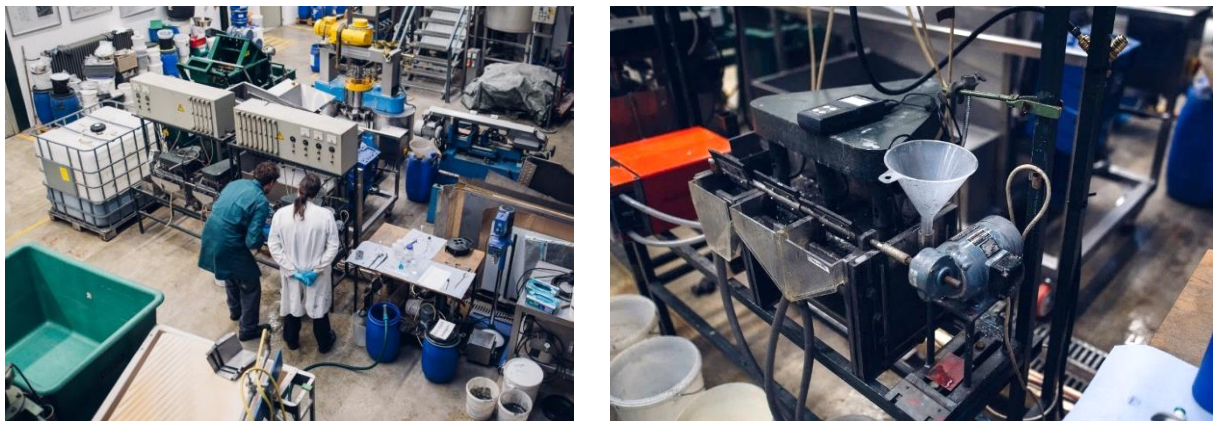


Abbildung 50: Genutzte Flotationsbänke (l) und -zellen (r) im Scale-Up/der Verschaltung

5.5.3 Atmosphärische Laugung

Die atmosphärische Laugung wurde unter Rühren in zwangsbelüfteten Dreihalskolben mit Rückflusskühler in einem temperierten Ölbad durchgeführt. Zur Belüftung wurde ein Druckluftschlauch in das untere Viertel des Dreihalskolbens gelegt. Anfängliche Versuchsaufbauten mit Fritten zur feinen Verteilung der Luft wurden verworfen, da kein signifikant positiver Effekt festgestellt werden konnte,

sich die Fritten aber schnell zusetzten. Ein Glaswollestopfen am oberen Ende des Rückflusskühlers verhinderte das Entstehen eines Überdrucks und hielt Aerosol vom Austritt ab. Abbildung 52 unten illustriert den genutzten Aufbau im Labor des IFADs.

Für die Versuche wurde das Ölbad mithilfe der Heizplatte die gewünschte Temperatur im Dreihalskolben eingestellt und die Innentemperatur regelmäßig überprüft. Die Suspension wurde unter Berücksichtigung des Feststoffgehalts abgewogen und vorgelegt. Die benötigte Menge an konzentriertem Lösemittel wurde mit Messzylindern abgemessen und langsam hinzugegeben. Anschließend wurde der Dreihalskolben auf das gewünschte Volumen aufgefüllt (300 ml im 500 ml Dreihalskolben). Bei der Laugung von ungeglühten Flotaten wurde weiterhin Antispumin NPK der Firma Stockhausen als Entschäumer hinzugegeben.

Nach Abschluss der Vorbereitung wurde das Wasser für den Rückflusskühler auf einen Durchsatz von 50 l/h und die Luftzufuhr auf 75 l/h bei 300 ml (Erhöhung proportional) geregelt und die Laugung für die gewünschte Zeit durchgeführt. Als Rührgeschwindigkeit wurden 600 U/min eingestellt. Als Startpunkt wurde jeweils das Einschalten der Luftzufuhr definiert. Regelmäßig wurde der Wasserstand sowie die Innen- und Außentemperatur geprüft und nachgeregelt. Bei Schaumentwicklung wurde Entschäumer nachdosiert.

Nach Abschluss der Versuche wurde die Suspension über Unterdrucknutschen und Blaubandfilter entwässert, die Lösung auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und Proben gezogen.

Die Laugungen mit Citronensäure und Essigsäure wurden in gerührten Bechergläsern durchgeführt. Hierbei wurde die Säure vorgelegt und der Feststoff in die Flüssigkeit eingerührt. Im Falle der Wasserstoffperoxidzugabe erfolgte diese Schrittweise (jeweils 25 % der Gesamtmenge) in den ersten zwei Minuten der Reaktionszeit. Zur Analytik wurden die abfiltrierten Feststoffe (Unterdruck, Blaubandfilter) nach der Laugung getrocknet, gewogen, homogenisiert und analysiert.

5.5.4 Drucklaugung

Die Drucklaugungstestreihen am Ausgangsmaterial wurden in einem Autoklav der Fa. Deutsch & Neumann in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, spätere Autoklavversuche erfolgten mit einem Gerät der Firma Büchi (siehe Abbildung 51 f.). Das Reaktionsvolumen betrug 1000 bzw. 3000 ml, befüllt wurde aus Sicherheitsgründen jedoch nur mit 400 bzw. 2000 ml. Das Probematerial in Suspension und das benötigte Lösemittel in konzentrierter Form wurden in den Versuchsbehälter überführt und der Behälter aufgefüllt. Nach Einsetzen des Versuchsbehälters in den Autoklaven der Fa. Deutsch und Neumann wurde dieser verschlossen, eingestellt und auf die Betriebstemperatur geheizt. Erst danach wurde Sauerstoff als Oxidationsmittel zugegeben und die Zeit für den Versuch gestartet. Bei dem Gerät der Fa. Büchi ist die Probenahme während des Versuchs möglich. Die Rührgeschwindigkeit betrug 250 bzw. 500 U/min.



Abbildung 51: Autoklav (Fa. Deutsch & Neumann, 1 l Reaktorvolumen, Hastelloy C-22) für die Basisuntersuchung



Abbildung 52: Prinzipieller Aufbau der atmosphärischen Laugung während der Versuche



Abbildung 53: Genutzter Autoklav (Fa. Büchi, 3 l Reaktorvolumen, Hastelloy C-276) für spätere und größere Laugungen

5.5.5 Fällungsreihen

Die Fällungsreihen wurden bei Raumtemperatur in gerührten Bechergläsern (mindestens 400 ml) durchgeführt. Analytik und Entwässerung Analog zur Laugung mit organischen Säuren.

Bei den Fällungen ist ein wichtiger Faktor für den Erfolg der Einsatz an Fällmittel. Zur Dosierung und Charakterisierung wird hierbei der überstöchiometrische Fällungsfaktor β genutzt. Mit der stöchiometrisch benötigten Masse $m_{Fm,St}$ des Fällmittels ergibt sich die tatsächlich eingesetzte Fällmittelmasse $m_{Fm,\beta}$ zu:

$$m_{Fm,\beta} \stackrel{\text{def}}{=} \beta * m_{Fm,St} \quad (21)$$

5.5.6 Ionenaustauscherversuche

Die sauren Ionenaustauscherharze quollen vor den Versuchen mindestens 24 Stunden in destilliertem Wasser auf und wurden kurz vor Versuchsdurchführung für 1 Stunde unter leichtem Rühren mit 3 M HCl für ihren Einsatz konditioniert. Direkt vor dem Einsatz der Harze wurden sie über einen Rotbandfilter entwässert.

In den Screeningversuchen wurde jeweils eine definierte Masse feuchtes Ionenaustauscherharz eingewogen und mit 100 ml beladener Lauge versetzt. Unter leichtem Rühren reagierte das Ionenaustauscherharz für 1 Stunde, bis es wiederum über einen Rotbandfilter entwässert wurde. Das Filtrat wurde aufgefangen, auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und beprobt. Die Ionenaustauscherharze wurden zwei Mal mit 3 M HCl für 1 Stunde unter Rühren regeneriert.

6 Untersuchungen zur flotativen Wiederaufbereitung des Bergeteichmaterials im Labormaßstab

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Die Prozessentwicklung der Flotation erfolgt im Labormaßstab mit dem Bergeteichmaterial. Allgemein beeinträchtigen der hohe Verwachsungsgrad und die feinen Partikel das Ausbringen sowie die Selektivität. Relativ hohe Chemikaliendosierungen sind daher nötig. Bei der Sulfid-Flotation können mit Hostaflot LIP sowie Aerophine 34148 A gute Erfolge erzielt werden. Da der Pyrit sich aber nicht selektiv abtrennen lässt, wird nur ein eisenreiches Sulfidmischkonzentrat erzeugt. Besonders wichtige Faktoren sind eine mehrfache Dosierung, die Optimierung des pH-Werts sowie die Kupfersulfatzugabe. Die Baryt-Flotation mit Lupromin FP E zeigt gute bis sehr gute Ergebnisse. Für die Inertmaterialflotation direkt aus dem Ausgangsmaterial konnte im Labor keine zufriedenstellende Lösung erarbeitet werden.

In diesem Kapitel werden die Laboruntersuchungen zur flotativen Gewinnung von Baryt, Sulfiden und einer Inertfraktion dargestellt. Zunächst sollen einige allgemeine Beobachtungen festgehalten werden, damit sich diese nicht in allen Unterabschnitten wiederholen. Einige der Grundlagen zu den Versuchen können bei Bedarf in Kapitel 2, die Versuchsdurchführung in Abschnitt 5.5 nachgeschlagen werden.

6.1 Allgemeine Beobachtungen bei der Flotationsprozessentwicklung

Das BTM liegt im BT als eine zähviskose tonige Masse vor. Vor der Flotation müssen durch mechanische Kräfte die innere Kohäsion überwunden und die Partikel vereinzelt werden. Hierfür bieten sich Dispergierungsmittel wie etwa Natronwasserglas an (vgl. mit Bulatovic [48]). Weiterhin kam es vereinzelt zu Verstopfungen durch kleine, in dem Material enthaltene Holzfasern, die sich in den Düsen der Laborflotationszellen festsetzen. Bei einem Scale-Up sollte daher eine Schutzsiebung vorgeschaltet werden. Da bei den Versuchen Proben aus verschiedenen Bohrlöchern als Ausgangsmaterial dienten, kommt es zu gewissen Schwankungen in der Ausgangszusammensetzung, die sich auch in leichten Schwankungen in den Versuchsergebnissen niederschlägt. Die generelle Vergleichbarkeit innerhalb der Versuchsreihen ist hierdurch jedoch nicht kompromittiert, da der Materialwechsel nicht innerhalb von Versuchsreihen durchgeführt wurde.

Bei allen Flotationsversuchen wurde eine vergleichsweise hohe Dosierung der Chemikalien, insbesondere Sammler und Beleber/Drücker, in Bezug auf den anvisierten Wertstoff benötigt. Dies kann durch die feinen Partikel bzw. die daraus folgende große Oberfläche erklärt werden, an welcher vermehrt Chemikalien adsorbieren. Der Effekt wurde bereits in der Literatur beschrieben und bestätigt (siehe z.B. 2.1.4.1). Hierdurch kann es teilweise zu starker Schaumentwicklung kommen, da die kleinen Partikel

den Schaum stabilisieren. Weiterhin muss ein hoher Anteil an Fehlaktivierung, Entrainment und False Flotation (siehe 2.1.4.1) angenommen werden [68, 68, 69, 73]. Eine weiteres Aufmahlen der Partikel zur Auflösung von vorliegenden Mineralverbünden verbessert zwar den Aufschluss, reduziert jedoch in den durchgeführten Experimenten in der Regel Selektivität und/oder Ausbringen.

Bei den Versuchen unter einem pH-Wert von 5 konnte ein erhöhter Säureverbrauch festgestellt werden, der sich durch die puffernde Wirkung des Carbonats im Ausgangsmaterial erklären lässt.

Gasdurchsatz, Feststoffgehalt und die Rührgeschwindigkeit wurden zu Beginn der Flotationsuntersuchungen festgesetzt und danach bei den Versuchen nur minimal variiert, da sie eher apparat- als materialspezifisch sind. Abbildung 54 f. illustrieren, dass bei einem Feststoffgehalt über 300 g/l sowie einer Rührergeschwindigkeit über 2000 U/min während der Flotation die Anreicherung der Sulfid-gebundenen Wertstoffe, hier Zn und Pb, relativ deutlich einbricht, während der unselektive Austrag stark ansteigt. Bei beiden Flotationen handelt es sich um Sulfid-Flotationen, das Ausbringen von Baryt ist daher unerwünscht.

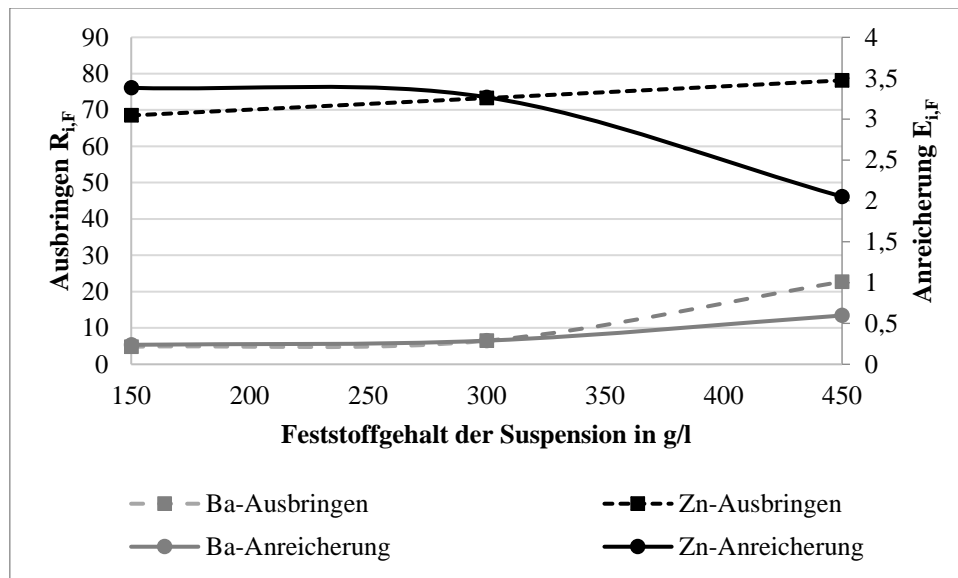


Abbildung 54 Ausbringen und Anreicherung ausgewählter Wertstoffe in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration während der gestuften Flotation mit LIP (3*300 g/t), Flotanol C07 (50 + 2*10 g/t), 300 g/t CuSO₄ bei pH 7

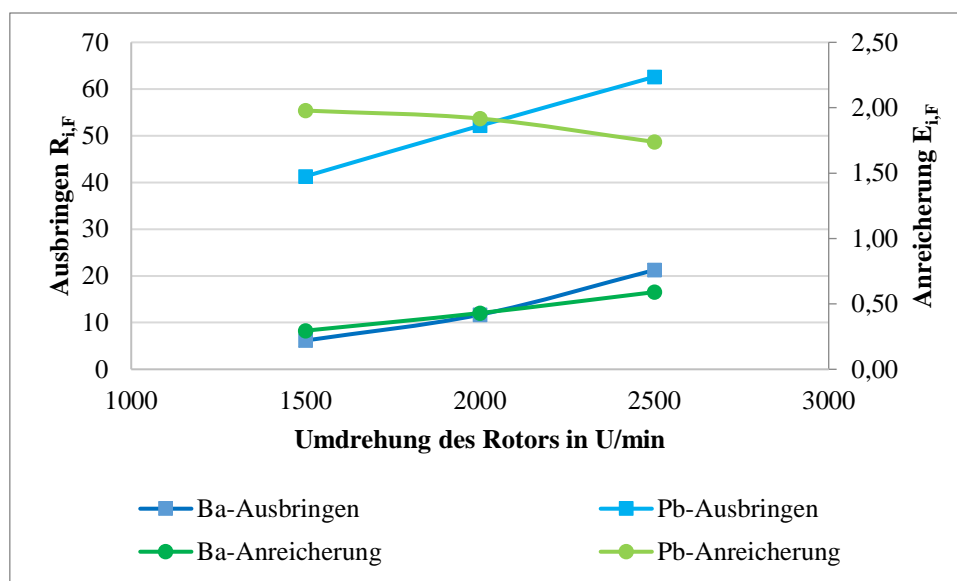


Abbildung 55 Ausbringen und Anreicherung ausgewählter Wertstoffe in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit während der Flotation bei pH 11, 300 g/t KAX, 50 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff

Im Vergleich zur konventionellen Flotation von frischen Erzen lässt sich das BTM schwieriger flotieren. Die Gründe liegen vermutlich in der niedrigen Flotationsgeschwindigkeit durch feinere Partikel (vgl. z.B. Miettinen et al. [69, 72]), einer Anreicherung der Zielminerale in sehr kleinen Partikelgrößen und daran, dass einfach zu hydrophobierende Zielminerale bereits in der ursprünglichen Aufbereitung flotativ entfernt wurden (vgl. Downing und Kojo et al. [13, 177]). Es lässt sich vermuten aber nicht belegen, dass an den Oberflächen während der Lagerung im Bergeteich weiterhin Oberflächenalterierungsprozesse (z.B. Oxidation, Ionenadsorption) stattgefunden haben, die die Flotation beeinflussen (siehe 2.1.5). So zeigt z.B. Abbildung 56 den Einfluss von einer Reinigung des Materials bzw. dem Entfernen der Flüssigkeit direkt vor der Flotation.

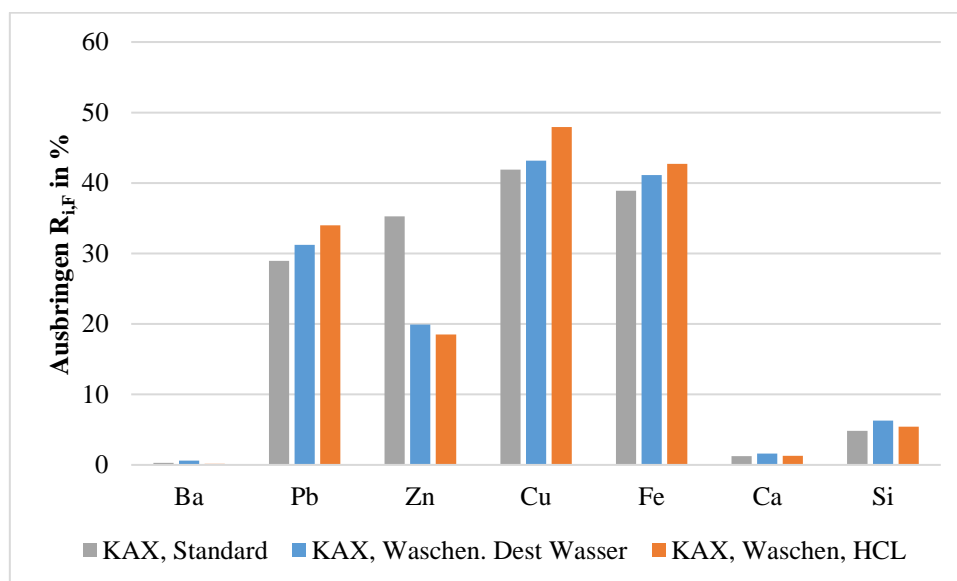


Abbildung 56: Versuche zum Waschen des Materials vor der Flotation bei pH 6 mit verschiedenen Sammlern. Jeweils 300 g/l FS, 300 g/t KAX, 50 g/t Schäumer. Entwässern (Blaubandfilter), 5 min Waschen in dest. Wasser/0,5 M HCl, erneutes entwässern

Es zeigte sich deutlich, dass bei der Flotation mit KAX ein Waschen der Feststoffe vor der Flotation das Ausbringen von Zink stark absenkt. Dies liegt vermutlich daran, dass aktivierende Ionen entfernt werden. Das Ausbringen jener Sulfidphasen, für die vor Sammleranlagerung keine Beleber erforderlich sind, steigt dagegen

6.2 Flotation von Sulfiden

Bei der Untersuchung der Flotation von Sulfiden wurden die Flotationsreagenzien Aero 7279, verschiedene Xanthate, Aerophine 3418 A und Hostaflot LIP nach den Voruntersuchungen als prinzipiell geeignete Flotationschemikalien ausgewählt und einzeln hinsichtlich ihrer Eignung untersucht (6.2.5). Um die Versuche übersichtlich, kompakt und mit möglichst wenig Redundanzen darzustellen, werden zunächst einige allgemeine Beobachtungen bei der Sulfid-Flotation vorangestellt (6.2.1) sowie bei allen Sammlern ähnliche Aspekte wie Beleber, Drücker, Schäumer etc. zusammengefasst (6.2.3 & 6.2.4). Ebenso wird auf die Abtrennung von Pyrit eingegangen (6.2.2). Analog zum Unterkapitel Baryt-Flotation findet sich am Ende dieses Abschnitts eine ausführliche Charakterisierung der Flotationsprodukte sowie die ersten Untersuchungen zur Verschaltung (6.2.7 & 6.2.8).

Die für diesen Abschnitt verwendeten Daten sind in Teilen den studentischen Arbeiten von Beisheim [178], Stellfeld [179], Wegmann [163] und Xu [180] entnommen worden.

6.2.1 Allgemeine Beschreibung

Bei der Sulfid-Flotation werden die für diese Komplexerze typischen optischen Effekte beobachtet. Das getrocknete Flotat ist dunkelgrau bis schwarz (Galenit, oxidiertes Pyrit und Chalkopyrit) mit kleinen gelblich glänzenden (nicht oxidiertes Pyrit und Chalkopyrit) und bräunlichen (Sphalerit) Partikeln. Der frische Schaum ist silbergrau und glänzt (Abbildung 57), was charakteristisch für Galenit-haltige Schäume ist.



Abbildung 57: Bild des sulfidreichen Flotats

Die starke natürliche Hydrophobizität von Galenit lässt sich während der Flotation durch ein frühes Aufschwimmen bereits vor der Luftzugabe und der Bildung eines Films auf der Flüssigkeitsoberfläche der Flotationszelle beobachten. Die eingesetzten Sammler besitzen bis auf Aero 7279 keine oder nur leichte schäumende Eigenschaften. Der Wechsel von Flotanol C07 auf andere gängige Schäumer beeinflusst die Flotationsergebnisse relativ schwach.

6.2.2 Pyrit

Die maßgebliche Hauptphase der Sulfide bildet der Pyrit, welcher prinzipiell als Störstoff in einem potenziellen BMS-Konzentrat angesehen werden muss. Jedoch besitzen BMS und Pyrit sehr ähnliche Flotationseigenschaften und auch die Sammler hydrophobieren größtenteils alle Sulfide. Zur Trennung von Pyrit von den BMS gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Einerseits eine Pyrit-Flotation während die anderen Sulfide gleichzeitig gedrückt werden und das Drücken von Pyrit während der BMS-Flotation [48, 80, 81].

Bei allen untersuchten Flotationen erweist sich eine Trennung von Pyrit und den BMS als relativ schwierig. Dies liegt an einer Mischung und einer - im Rahmen dieser Arbeit nicht auflösbaren - Überlagerung von verschiedenen Einflussfaktoren:

- Pyrit hat durch vorherige Aufbereitungsschritte einen deutlich größeren Massenanteil (siehe 3.2 und 3.4) und liegt in besser und schneller zu flotierenden Fraktionen vor (10 - 40 μm) als die anderen Sulfide (Anreicherung 0 - 5 μm ; siehe Tabelle 15)
- die Verwachsung der Sulfide untereinander sind besonders intensiv (siehe 3.4)
- die Sulfidsammler hydrophobieren tendenziell alle Sulfide gemeinsam (siehe 2.1 und 3.2)

- Kupfer- und Blei-Ionen, die durch die Lagerung im Bergeteich im Wasser präsent sind, aktivieren Pyrit (siehe 2.1.5), vorhandene Eisen-Ionen könnten den Pyrit drücken (siehe 2.1.5)
- die natürliche Hydrophobizität sowie Sammleraffinität von Galenit und Chalkopyrit ist größer als die des Pyrits (siehe 2.1 und 3.2)
- die selektive Aktivierung von Pyrit nach vorherigem Drücken durch CaO kann sehr schwierig sein (siehe 3.2 und 2.1.5) [15, 48, 80–82, 181]

6.2.2.1 Direkte Flotation des Pyrits

Nach Altun, Güler et al. und Bulatovic ist Pyrit in der Regel im neutralen bis leicht sauren Bereich durch Xanthate gut zu flotieren, besonders wenn sich eine schwefelreiche, natürlich hydrophobe Oberflächenschicht ausprägt. Weiterhin hilfreich ist eine strenge Kontrolle des Redoxpotentials (i.d.R. bereits während der Mahlung) und Einstellung von oxidierenden Bedingungen, um die natürliche Hydrophobizität von Pyrit durch Oxidation der Oberfläche und der folgenden Elementarschwefelanreicherung zu erreichen [48, 81]. Jiang et al. stellten experimentell fest, dass Fe(II)- und Fe(III)-Ionen im Wasser über einem pH-Wert von 6 die Flotation von Pyrit stark hemmen, da sich Fe(OH)₃-Xanthat-Verbindungen bilden können [181].

Eine selektive direkte Flotation des Pyrits konnte in den Laborversuchen nicht befriedigend durchgeführt werden, da stets ein hoher Anteil an BMS und den enthaltenen Spurenmetallen verloren geht. Abbildung 58 zeigt beispielsweise die Ergebnisse für die Flotation mit verschiedenen Xanthaten. Xanthate wurden in der Erzaufbereitung am Rammelsberg sowohl für die BMS als auch Pyrit (Kaliumisopropylxanthat, KIX) eingesetzt. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass Fe in dem Bergeteichmaterial zwar vorrangig, aber nicht ausschließlich in der Sulfid-Phase vorkommt (siehe 3.4). Dadurch, dass Fe aus Silikaten und Carbonaten kaum flotiert (siehe Indikatorelemente Ca, Si) ist der Austrag an Pyrit höher als der von Eisen

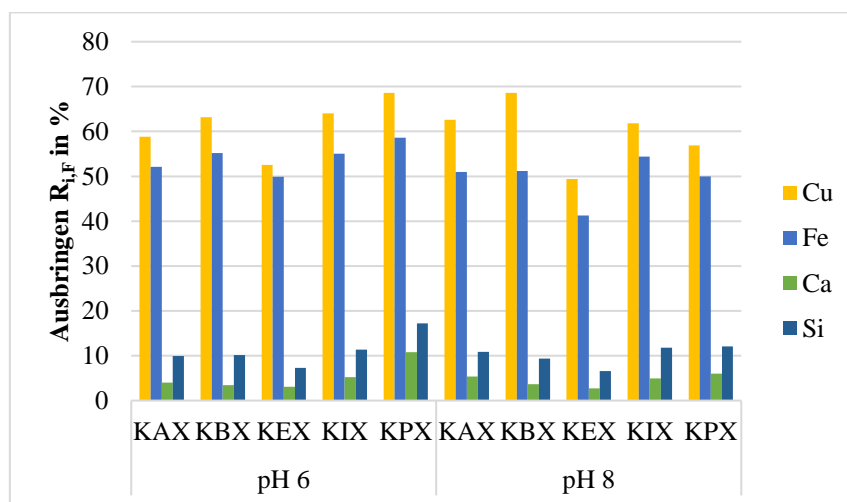


Abbildung 58: Versuche zur direkten Flotation von Fe (Pyrit) durch verschiedene Xanthate. Jeweils 300 g/l FS, 300 g/t Sammler, 50 g/t Schäumer

Es zeigte sich zwar, dass, wie zu erwarten, bei niedrigerem pH-Wert der Pyrit stärker flотиert, jedoch stets ein hoher Anteil an BMS ausgetragen wird. In der Abbildung ist stellvertretend Kupfer eingezeichnet. Dass es sich nicht um eine Überdosierung von Sammler und Schäumer und dadurch einen unselektiven Austrag handelt, zeigt der Vergleich mit Calcium und Silizium. Auch das Drücken der BMS z.B. Sphalerit mit ZnSO_4 , eine Oxidation des Pyrits und das Waschen des Materials zur Reinigung der Oberflächen (nicht gezeigt) konnte keine nennenswerte Verbesserung der Ergebnisse hervorrufen.

6.2.2.2 Drücken des Pyrits und Buntmetallsulfidflotation

Dadurch, dass eine direkte Flotation des Pyrits mit massivem Austrag an BMS in die Pyritfraktion einhergeht, sollen im Folgenden die wichtigsten Ergebnisse zum Drücken von Pyrit in der BMS-Flotation dargestellt werden. Prinzipiell sind die wichtigsten Ansätze zum Senken des Ausbringens von Pyrit [48, 80]:

- anorganische Drücker, die in der Regel die Sammleradsorption (insbesondere die des wichtigsten Sulfidsammlers Xanthat) verhindern
- organische Drücker, die auf dem Pyrit absorbieren und eine hydrophile Schicht ausbilden, teilweise die Adsorption von Sammlern verhindern oder gar hydrophobierten Oberflächen „abdecken“
- der Einsatz von Sammlern, die eine hohe Selektivität gegenüber spezifischen Sulfiden besitzen.

In Laborversuchen wurden nach Literaturrecherchen die drückenden Eigenschaften von anorganischen Verbindungen (z.B. CaO und NaCN), speziellen Biopolymeren (Produkte der Fa. Pionera) sowie synthetischen Polymeren (modifiziertes Acrylamid) und Stärken (Dextrine, Quebracho) untersucht. Ebenso wurden andere Sammler eingesetzt (siehe 6.2.6).

Die Untersuchungen mit anorganischen Drückern belegten zwar deutlich eine drückende Wirkung, welche jedoch vor dem Hintergrund der Gewichtsverteilung zwischen den Sulfiden nicht ausreichte, um reine BMS-Produkte zu erhalten. So illustriert z.B. Abbildung 59, dass der Einsatz von NaCN das Ausbringen von Eisen bei konstantem Massenausbringen (MA) senken kann.

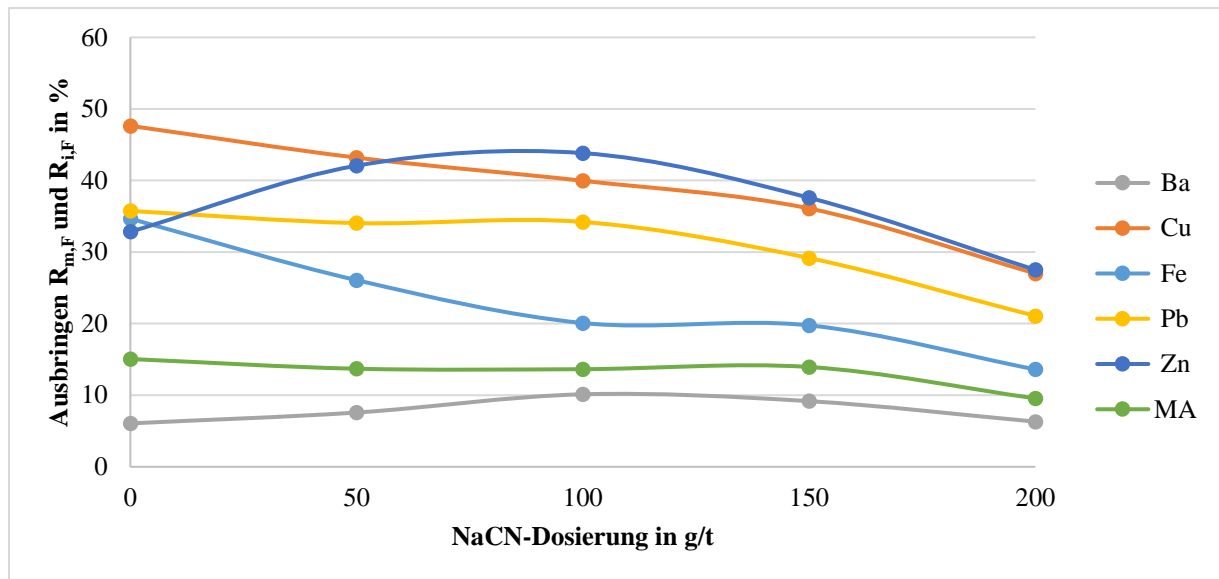


Abbildung 59: Ausbringen der Wertstoffe und Masse in Abhängigkeit der NaCN-Dosierung bei pH 11, 300 g/t KAX, 50 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff

Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass NaCN auch Kupfer und Blei sowie, nach einer anfänglichen Aktivierung bis 100 g/t, Zink drückt. Ein ähnliches Bild zeigte sich in Versuchen bei anderen pH-Werten. Bei der Flotation mit CaO zeigt sich das in der Literatur oft beschriebene Drücken von Pyrit im Vergleich mit anderen pH-Reglern, jedoch ist der Effekt nicht ausreichend für eine Trennung. Es wurden ebenso verschiedene Gelbdextrine und Quebracho getestet (0 - 300 g/t, pH 6 und 9), jedoch wirkten diese sich entweder nur minimal auf das Ausbringen von Fe aus oder führten zum Einbrechen des Ausbringens aller Sulfide. Auf der anderen Seite verschlechterte sich teilweise die Entwässerbarkeit der Rückstände deutlich und die Schaumstabilität wurde beeinflusst.

Etwas bessere Ergebnisse konnten mit dedizierten Biopolymeren erreicht werden. Die organischen Drücker F-200 und F-250 der Fa. Pionera sind speziell für den Einsatz als selektive Pyrit-Drücker entwickelte Biopolymere auf Ligninsulfonat-Basis [182, 183]. Da sie in den Versuchen ähnliche Ergebnisse erzielten, wird an dieser Stelle nur auf das Produkt F-250 eingegangen. Bei den Versuchen wurden die besten Ergebnisse bei einem pH-Wert von 10 (7 - 12 untersucht) und einer Dosierung von 100 - 200 g/t (0 - 400 g/t untersucht) erreicht. Darunter ist das Drücken von Eisen wenig ausgeprägt, darüber wird der Schaum sehr viskos und das Ausbringen der Sulfide insgesamt bricht ein. Allerdings ist die drückende Wirkung wie auch im Fall des Natriumcyanids relativ beschränkt und wirkt sich ebenfalls auf die BMS aus. Als größter Einflussfaktor wurde die Konditionierdauer im Attritor identifiziert. Abbildung 60 illustriert den Effekt der Konditionierdauer auf das Ausbringen der Sulfide und Masse, Abbildung 61 die korrespondierende Anreicherung.

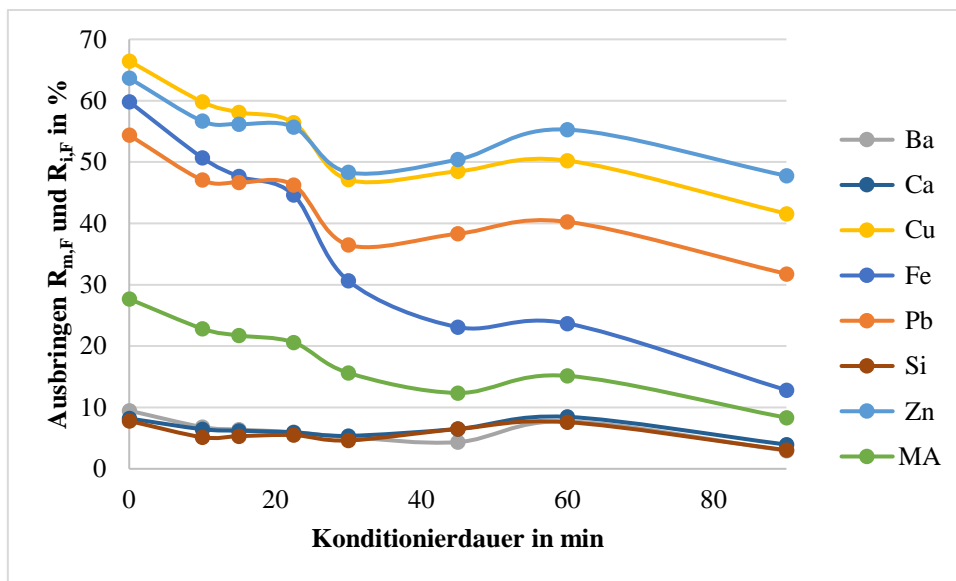


Abbildung 60: Ausbringen der Wertstoffe in Abhängigkeit der Konditionierdauer von Pionera F-250 bei pH 10, 300 g/t KAX, 50 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff und 100 g/t Pionera. Konditionierung im Attritor bei 300 U/min, bei 60 % Feststoffkonzentration. Ausreißer bei 15 min (Masse) manuell korrigiert

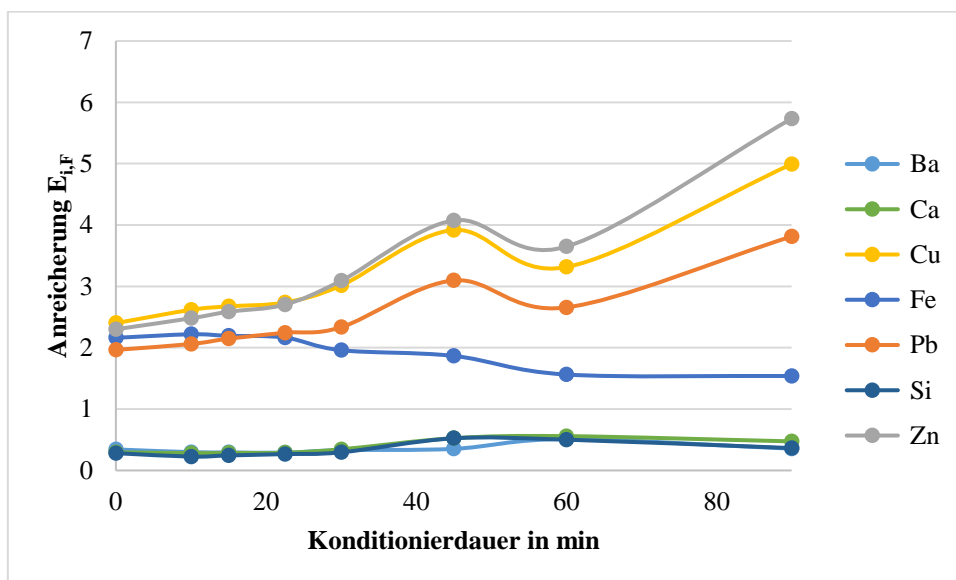


Abbildung 61: Anreicherung der Wertstoffe in Abhängigkeit der Konditionierdauer von Pionera F-250 bei pH 10, 300 g/t KAX, 50 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff. Konditionierung im Attritor bei 300 U/min, bei 60 % Feststoffkonzentration

Die Konditionierung ist offenbar erst nach 30 - 40 Minuten abgeschlossen und Eisen wird signifikant gedrückt. Die Anreicherung der BMS steigt sogar bis zu einer Konditionierdauer von 90 Minuten deutlich an. Auch wenn nicht ausgeschlossen werden kann, dass andere Einflüsse eine Rolle spielen, scheint sich Pionera F-250 prinzipiell zum Drücken von Pyrit zu eignen. Allerdings sinkt ebenfalls das Ausbringen der anderen Sulfide deutlich, wenn auch weniger als beim Pyrit oder anderen Eisendrücken. Es wird in den weiteren Versuchen aufgrund der langen Konditionierungszeit, dem durch das Drücken verbleibenden Schadstoffpotenzials in den Bergen, dem verbleibenden hohen Anteil von Eisen im BMS-Flotat, dem (teilweise starken) Drücken der BMS und schließlich dem starken Einfluss auf eine nachgeschaltete Baryt-Flotation mit Lupromin FP E auf eine Anwendung von Pionera F-250 verzichtet.

Weitere Optimierungen könnten jedoch zu erfolgversprechenden Ergebnissen führen, gerade falls ein Verlust an BMS in Kauf genommen werden kann.

6.2.2.3 Zusammenfassung des Umgangs mit Pyrit

Da der Pyrit inklusive der enthaltenen Zielstoffe und möglicherweise schädlichen Elemente aus dem Bergeteichmaterial abgetrennt werden sollte und er eine große Fraktion darstellt, wurde die direkte Flotation untersucht. Es zeigte sich, dass der Pyrit sich zwar gut flotieren lässt, jedoch im Rahmen der Untersuchungen keine technischen Lösungen gefunden wurde, wie ein maßgeblicher Austrag von BMS (Zielstoffe) in das Pyritkonzentrat ausgeschlossen werden kann. Die gute Flotation des Pyrits liegt vermutlich hauptsächlich an der Anreicherung in einem vergleichsweise gut zu flotierenden Korngrößenspektrum, jedoch sind wie oben dargelegt viele verschiedene Ursachen und Wechselwirkungen möglich.

Bei Untersuchungen zum gezielten Drücken des Pyrits während der Flotation von BMS mit Xanthaten (Standardreagenzien der Sulfidflotation) zeigten sich mit NaCN und den organischen Polymeren der Fa. Pionera einige vielversprechende Ansätze. Sie senkten das Ausbringen der BMS jedoch gleichzeitig stark und wiesen weitere Nachteile auf. Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit auf ein Sulfid-Mischkonzentrat inklusive des Pyrits abgezielt wird, scheint die Entwicklung einer vorangeschalteten Buntmetallflotation auf Basis der genannten Komponenten möglich.

6.2.3 Einsatz von Belebern

Die ersten Versuche zeigen insgesamt ein relativ niedriges Ausbringen der BMS vor allem des Sphalerits und Galenits. Das niedrige Ausbringen von Sphalerit ohne Belebereinsatz ist allgemein bekannt und liegt an Oberflächenreaktionen, dem elektrochemischen Charakter des Zinks sowie der Interaktion mit den eingesetzten Sammlern. Der gängigste Beleber für Sphalerit ist Kupfersulfat, Blei wird in der Regel mit Bleiacetat aktiviert [48, 52, 83]. Abbildung 62 fasst die Versuchsergebnisse zum Einsatz von Kupfersulfat in der Flotation von Sphalerit zusammen.

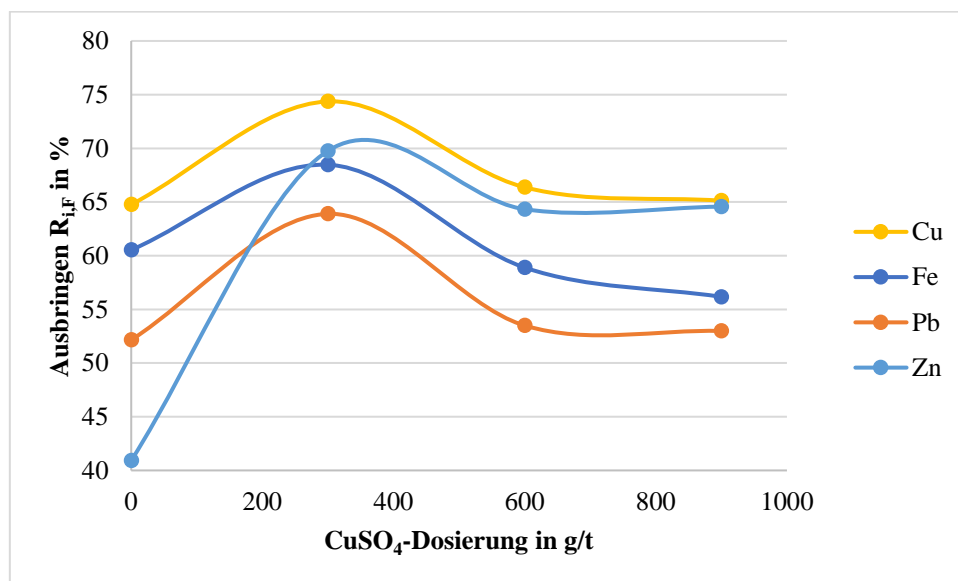


Abbildung 62: Ausbringen der Wertstoffe und Masse in Abhängigkeit der CuSO₄-Dosierung bei pH 11, 300 g/t KAX, 50 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff

Es wird deutlich, dass durch eine Dosierung von 300 g/t Kupfersulfat das Ausbringen von Zink deutlich (um 30 Prozentpunkte) gesteigert werden kann, danach aber wieder abfällt. Auch das Ausbringen der anderen Sulfide steigt an. Einige Versuchsreihen zeigen, dass das Kupfersulfat auch leicht drückende Wirkung auf Baryt ausüben kann (z.B. bei dem Sammler LIP, Abbildung 63). Dass es ein Optimum bei der Kupfersulfatdosierung gibt, haben auch andere Autoren prinzipiell beobachtet und erklären dies vor allem mit dem Einfluss auf die Schaumstabilität. Des Weiteren wird bei erhöhter Zugabe an Cu-Ionen auch ein Teil des Sammlers gebunden, bevor dieser sich an den Mineraloberflächen anlagern kann [15, 184].

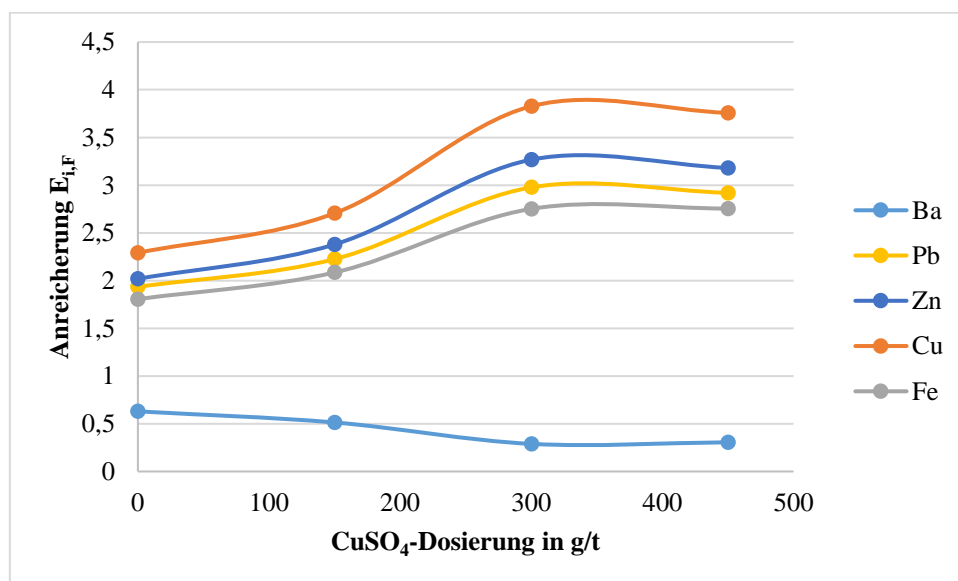


Abbildung 63: Anreicherung der Wertstoffe in Abhängigkeit der CuSO₄-Dosierung bei gestufter Dosierung mit LIP bei pH 7, 3*300 g/t LIP, 50 2*10 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff

Es wird, gerade bei alterierten Erzen, häufig SO_2 , NaHS oder Na_2S eingesetzt oder zumindest getestet, um die möglicherweise veränderten (v.a. oxidierten) Oberflächen zu (re-)sulfidieren und damit die nachfolgende Sammleradsorption zu verbessern (siehe 2.1.2 oder Bulatovic und Eichhorn [48, 108]). Die Versuche zur Sulfidierung brachten jedoch kaum Verbesserungen der Flotationsergebnisse. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Oberflächen kaum oxidiert sind (3.4).

Der Einsatz von Bleiacetat als Beleber für Galenit konnte das Ausbringen von Blei wenig verbessern, wie Abbildung 64 darstellt.

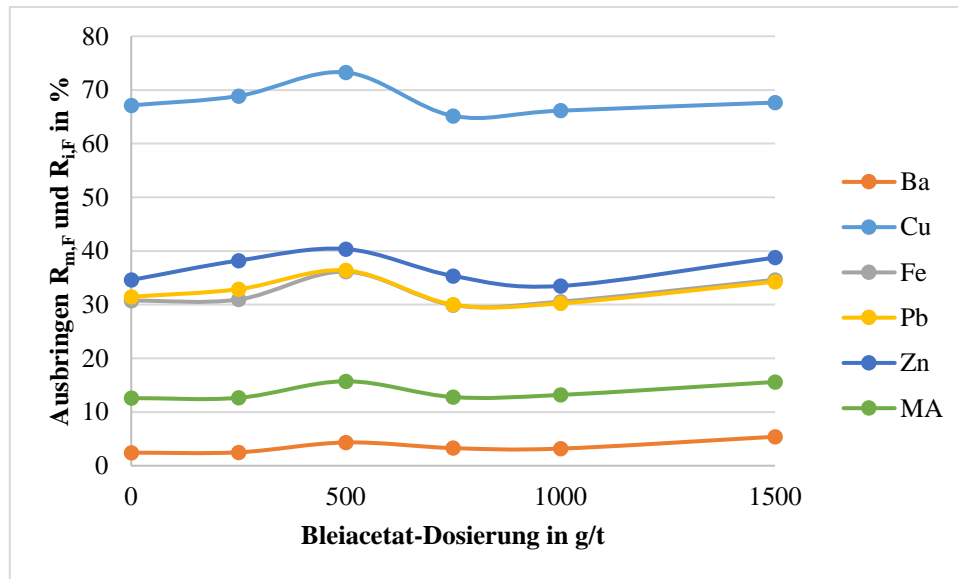


Abbildung 64: Ausbringen der Wertstoffe und Masse in Abhängigkeit der Bleiacetat-Dosierung bei pH 7, 300 g/t Aerophine, 37,5 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff

6.2.4 Drücken der Gangartminerale und Baryt

Zum Drücken von Baryt werden in der Literatur vorrangig FeCl_3 und NaF sowie einige Stärke- sowie Ligninsulfonate aufgeführt [48, 49, 185]. Für das Drücken der Silikat- (bzw. Ton-) und Carbonat-Mineralen werden vorrangig Natronwasserglas, FeCl_3 , AlCl_3 Quebracho, Stärke und Gelbdextrin empfohlen [48]. Das Drücken von Gangartmineralen ist vor dem Hintergrund des sehr feinen Ausgangsmaterials zum Teil auf das Dispergieren der Partikel zurückzuführen. Es ist bekannt, dass feinste Partikel wie etwa Tonminerale zum Anhaften auf Mineraloberflächen neigen. Das Entfernen kann durch Dispergiermittel oder mechanisch-physikalische Methoden erfolgen [186]. Ein De-Sliming (Entfernung von feinsten Partikeln) kann im Fall des Bergeteichmaterials aber nicht durchgeführt werden, da ansonsten ein Großteil der Wertstoffe ebenfalls verloren gehen würde (4.2.3).

Der Einsatz verschiedener, klassischer, anorganischer Gangartdrücker/Dispergatoren (Silikat/Carbonat) wie Natriumwasserglas, AlCl_3 oder FeCl_3 erzeugte in den Versuchen zwar häufig eine leichte Anreicherung der Sulfide im Flotat, jedoch meist auch einen deutlichen Verlust an Ausbringen.

Abbildung 65 zeigt die absolute, prozentuale Steigerung des Austrags in die Berge für eine Auswahl an Versuchen im Vergleich zu einem Versuch ohne Drücker.

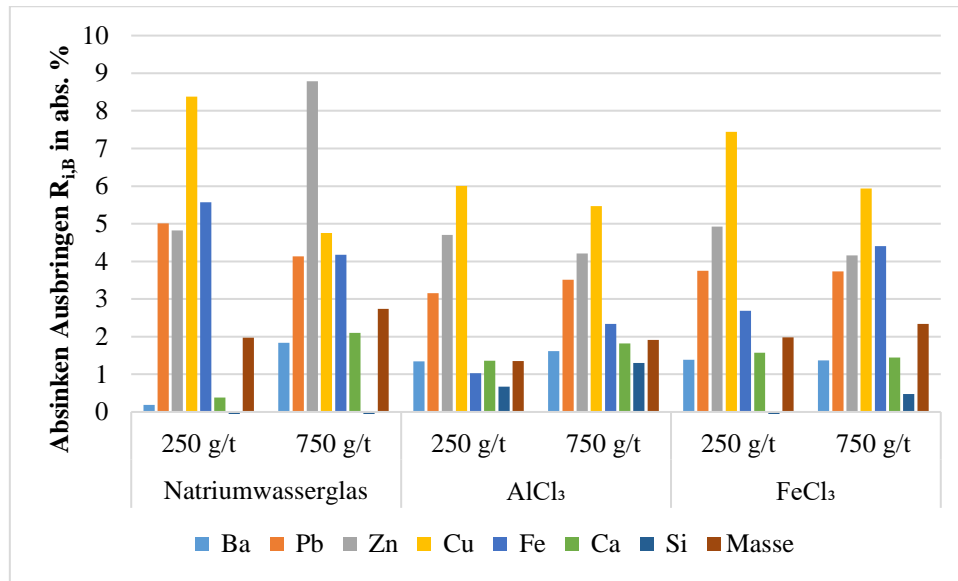


Abbildung 65: Zuwachs des Rückhalts in den Bergen in % bei 150 g/t Aerophine 3418 A, pH 7, 300 g/l und 50 g/t Flotanol C07

Es zeigt sich deutlich, dass durch die Drücker alle anderen Elemente vermehrt in den Bergen verbleiben. Die ungewollte drückende Wirkung wird bei Kupfer und Zink in einzelnen Versuchen besonders deutlich. Da die Anreicherung der Sulfid-Konzentrate durch den Einsatz der anorganischen Drücker nur minimal zunimmt, wird auf sie verzichtet.

Ein anderes Bild zeigt sich beim Einsatz von organischen Drückern. Gelbdextrin und Quebracho sowie die kombinierten Drückern A3-2 (Aluminiumsulfat, Natriumthiosulfat, Natronwasserglas im Verhältnis 38:38:24) und A4 (Ligninsulfonat, Natronwasserglas und Calciumchlorid im Verhältnis 60:30:10) konnten bei den Sammlern Aero 7279 und KAX leichte Verbesserungen erzeugen. Eine Dosierung von 50 - 100 g/t Quebracho führte bei Aero 7279 zu einer Verbesserung des Ausbringens und der Selektivität. Da diese Sammler im Folgenden aber nicht weiterverwendet werden, wird an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen.

6.2.5 Zeitlicher Verlauf der Flotation und asynchrone Dosierung

Wie bereits ausgeführt, wird aufgrund der kleinen Partikel in dem BTM ein relativ hoher Sammlereinsatz und lange Flotationszeiten benötigt. Die in den Abbildung 66. zusammengefassten Untersuchungen zeigten, dass auch bis 15 Minuten Flotationsdauer (Nachdosierung von Sammler und Schäumer sowie Konditionieren nach jeweils 5 Minuten Flotation) noch erhebliche Mengen an Sulfiden ausgetragen werden. Die Anreicherungs faktoren sinken jedoch erheblich. Zum Vergleich; Flotationen von leichter zu verarbeitendem Material, die mit dem gleichen Flotationsequipment durchgeführt wurden, dauerten meist 2 - 4 Minuten.

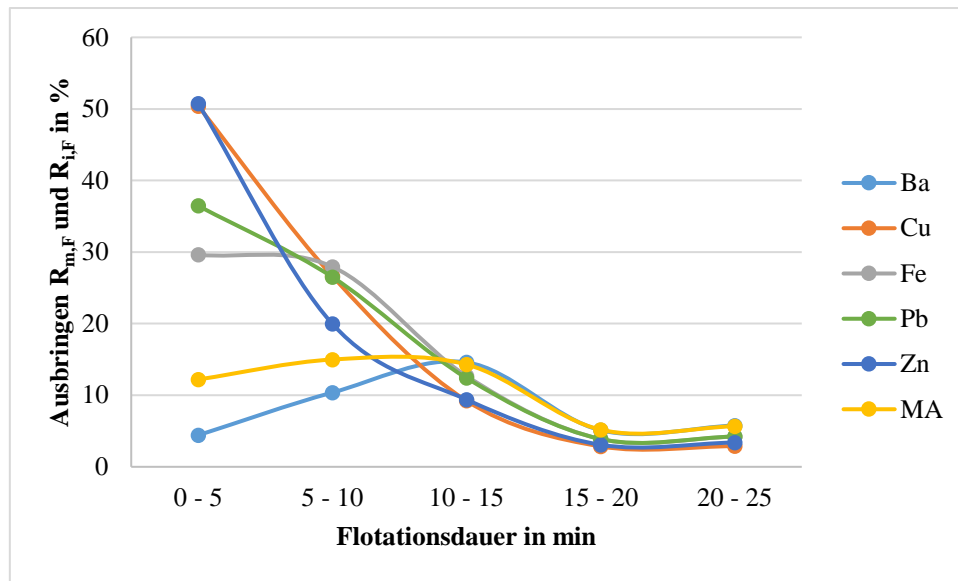


Abbildung 66: Ausbringen der Wertstoffe und Masse bei gestufter Flotation im zeitlichen Verlauf mit KAX bei pH 10 mit KAX (5*200 g/t), C07 (50 + 4 * 25 g/t) und 300 g/t CuSO₄

Wie Vergleiche zwischen der einmaligen Dosierung der Flotationschemikalien und einer gestuften Dosierung belegen, ist die einmalige Dosierung deutlich ineffizienter (Abbildung 67). Es wurde experimentell erhoben, dass bei gestufter Dosierung das Ausbringen der Sulfide bei ähnlichen Anreicherungs-faktoren bis zu 15 - 20 Prozentpunkte höher ausfallen kann als bei einmaliger Dosierung. Bei einigen Flotationschemikalien kommt es bei einfachen, hohen Dosierungen zudem zu einer starken Schaumbildung und unselektivem Materialaustrag. Das traf in den Untersuchungen vor allem für jene Sammler zu, die schäumende Eigenschaften besitzen, bzw. die Schäumer enthalten (z.B. Butanol in Aero 7279)

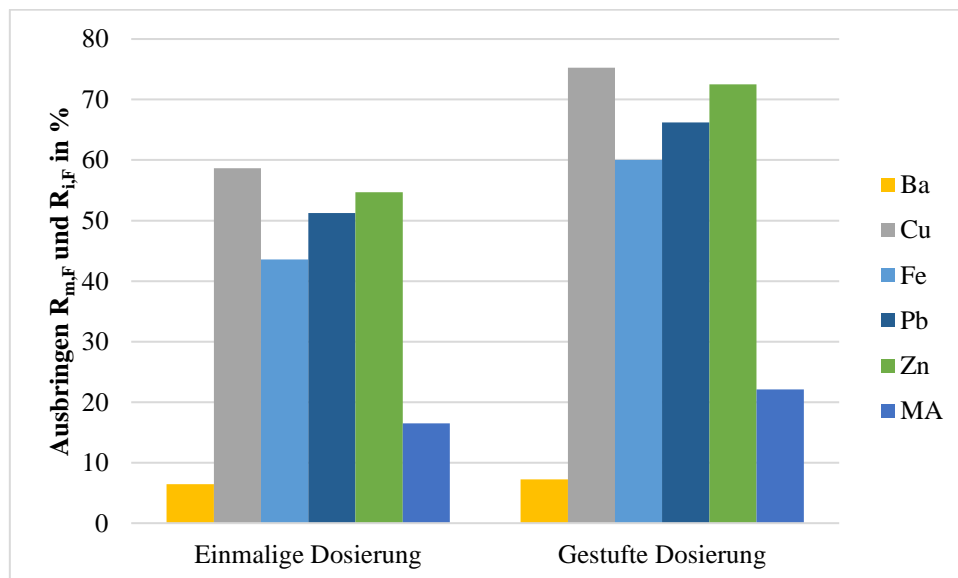


Abbildung 67: Ausbringen der Wertstoffe und Masse im Vergleich von einmaliger und gestufter Dosierung von Sammler und Schäumer bei pH 10 mit KAX (1*800 bzw. 4*200 g/t), C07 (125 bzw. 50 + 3 * 25 g/t) und 300 g/t CuSO₄ nach 20 Minuten Flotation

Dass die Flotation von feinen Partikeln unter sogenannten „Starvation Conditions“ (geringerem Chemikalienangebot) deutlich effektiver sein kann, zeigten bereits andere Studien [187]. Hierbei wird vermieden, dass es durch die hohe Dosierung zu Beginn der Flotation zu einer unnötig hohen und ggf. unselektiven Sammleradsorption sowie Sammlerdoppelschichtbildungen kommt, sodass der eingesetzte Sammler deutlich effektiver und effizienter wirken kann. Ein wichtiger Effekt ist, dass kleine Partikel aufgrund der hohen Oberfläche und auch hohen Oberflächenaktivität mehr Sammler adsorbieren als große Partikel, jedoch dabei mehr adsorbieren, als sie zum aufschwimmen benötigen würden.

Bei der Sammlerauswahl werden durch die benannten Vorteile daher teilweise auch Untersuchungen mit gestuften Dosierungen durchgeführt.

6.2.6 Sammlerauswahl

Bei der Untersuchung der Flotation von Sulfiden wurden die Flotationsreagenzien Aero 7279, KAX, Aerophine 3418 A und Hostaflot LIP nach den Voruntersuchungen als prinzipiell geeignete Flotationschemikalien ausgewählt und einzeln hinsichtlich ihrer Eignung untersucht (6.2.5). In diesem Kapitel sollen einige zentrale Erkenntnisse der tieferen Untersuchung der einzelnen Sammler zusammengefasst werden. Es werden jedoch stets nur die wichtigsten Erkenntnisse vorgestellt.

KAX als wichtigster Vertreter der Xanthate [19, 48] zeigte von den in den Vorversuchen ausgewählten Sammlern ein mäßiges Ausbringen ohne Beleber (50 - 60 % Austrag der BMS), bei einem geringen Fehlaustrag des Baryts (< 5 %).

Nach der Optimierung des pH-Werts, Schäumereinsatzes, Sammlereinsatzes, der gestuften Dosierung, Trübedichte und Belebereinsatzes konnte nach einer 15-minütigen Flotation (jeweils nach 5 min nachdosiert) und unter Zugabe von Kupfersulfat bis zu 64 % Pb, 69 % Zn und 75 % Cu ausgebracht werden, wie Abbildung 68 zeigt. Weiterhin bleibt bei der Flotation mit KAX der Fehlaustrag von Baryt in das Flotat unter 10 %. Insgesamt rechtfertigt der hohe Aufwand bei vergleichsweise niedrigem Ausbringen die lange Flotationszeit und den hohen Chemikalieneinsatz nicht die Auswahl von KAX für die Flotation der Sulfide aus dem Bergeteichmaterial.

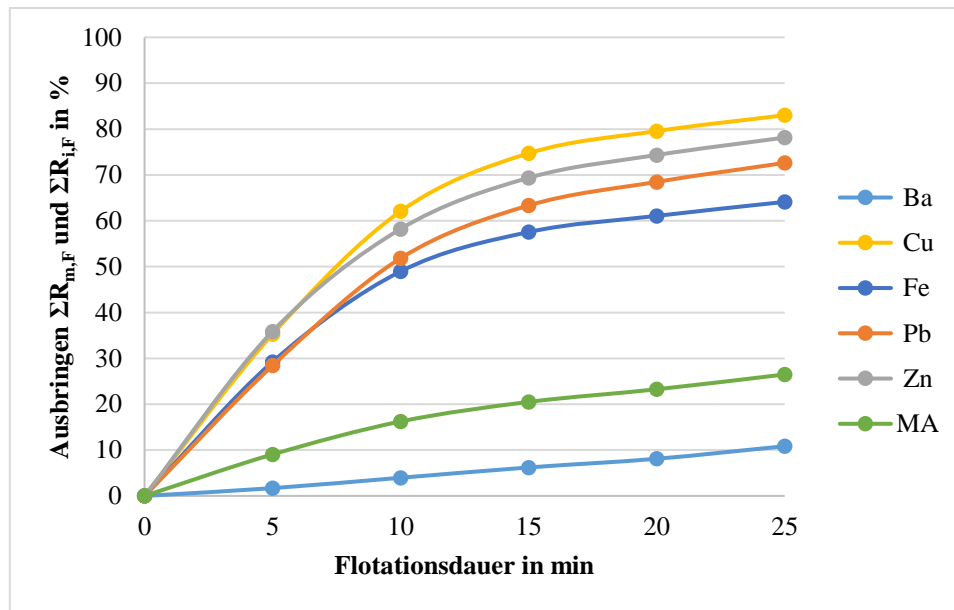


Abbildung 68: Ausbringen der gestuften Flotation mit KAX (5 * 300 g/t) bei pH 10, 50 + 4*25 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff, 300 g/t CuSO₄

Bei AERO 7279 handelt es sich um eine Multikomponentenmischung aus Sulfidsammler (Dithiocarbamate und -phosphate), Lösungsmittel (Isobutanol), Schäumer (Butanol) und Eisendrucker (Allyl-Isothiocyanat) [52, 167, 188]. Bei niedrigen Dosierungen zeigt Aero 7279 nach Angaben des Herstellers eine relativ große Selektivität für die BMS gegenüber Eisen, wie sich auch in den Vortests zeigte. Die Dosierung des Sammlers und somit das Ausbringen lässt sich aufgrund des in der Mischung enthaltenen Schäumers nicht beliebig regulieren, wie sich durch eine starke Schaumentwicklung und hohes unselektives Ausbringen bei Dosierungen ab 150 g/t (siehe Abbildung 69) belegen lässt. Die Selektivität gegenüber Pyrit ist nicht ausreichend. Eine gestufte Dosierung zeigt bei Aero 7279 keine großen Vorteile, da weiterhin die schäumende Wirkung zu hoch ist.

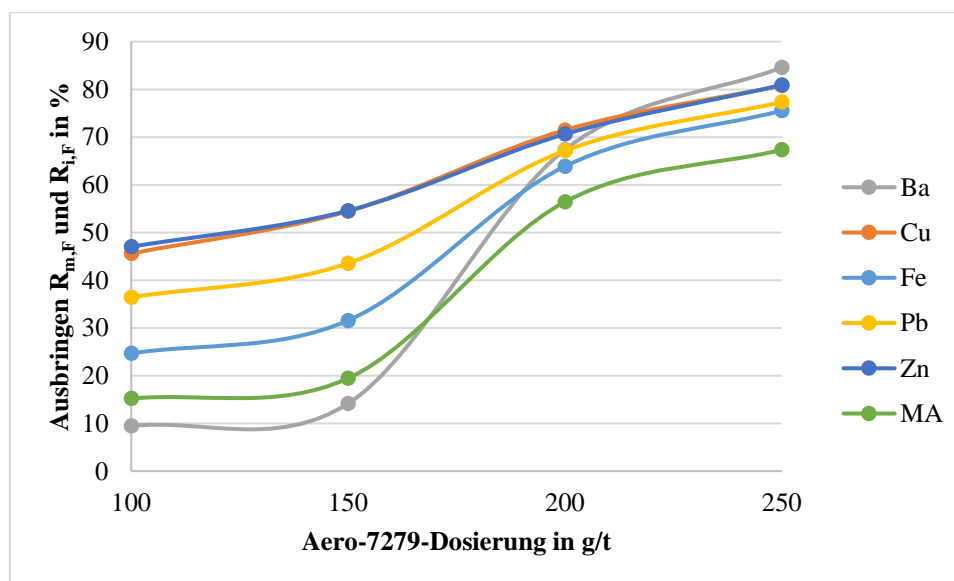


Abbildung 69: Ausbringen der Wertstoffe und Masse mit Aero 7279 in Abhängigkeit der Dosierung bei pH 9 mit 300 g/t CuSO₄ und 300 g/l Feststoff

Bei Aero 7279 zeigt sich, abgesehen vom Kupfer, welches unter pH 7 schlechter flотиert, zwischen pH 6 und 9 kein großer Unterschied im Ausbringen. Bei höheren pH-Werten stellt sich eine unselektiver Austrag durch eine verstärkte Schaumentwicklung ein.

Der Sammler Hostaflot LIP (aliphatische Dithiophosphate als Wirksubstanz) zeigte in den Vortests eine relativ hohe Selektivität bei mittlerem Ausbringen, weswegen weitere Versuche durchgeführt wurden [166, 189].

Abbildung 70 zeigt die pH-Wert-Abhängigkeit der gestuften Flotation mit Hostaflot LIP. Es zeigt sich ein Ausbringen von 60 - 81 % BMS bei einem akzeptablen Fehlaustrag von unter 10 % Baryt zwischen pH 6 und 8. pH-Werte unter 6 wurden aufgrund der Pufferwirkung des im Material enthaltenen Carbonats nicht eingestellt. Über pH 8 sinkt das Ausbringen zuerst langsam und ab pH 10 stark ab.

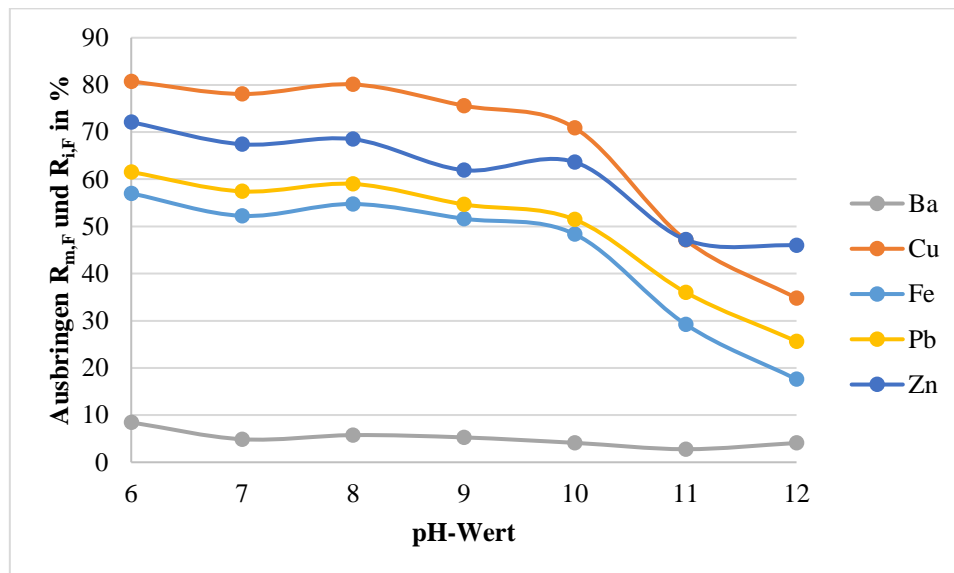


Abbildung 70: Ausbringen der Wertstoffe und Masse in Abhängigkeit des pH-Werts bei gestufter Flotation mit LIP (3*200 g/t), C07 (30 + 2 * 10 g/t), 250 g/l Feststoff und 300 g/t CuSO₄ über 15 Minuten

Abbildung 71 illustriert den zeitlichen Verlauf der Flotation. Es ist deutlich ersichtlich, dass bei der ersten Nachdosierung bei 5 Minuten sehr viel zusätzliche BMS ausgetragen werden. Bei der zweiten Nachdosierung nach 10 Minuten ist der zusätzliche Austrag deutlich geringer, aber mit 8 -14 % trotzdem signifikant. Im Vergleich zu der pH-Wert-Reihe oben konnte durch das Erhöhen der Feststoffkonzentration und Schäumereinsatzes das BMS-Ausbringen auf 72 - 93 % gesteigert werden. Jedoch steigt hierdurch auch der unselektive Massenausrag (30 % der Masse). Die erreichten Anreicherungs-faktoren liegen zwischen 2,4 für Eisen bis 3 für Kupfer.

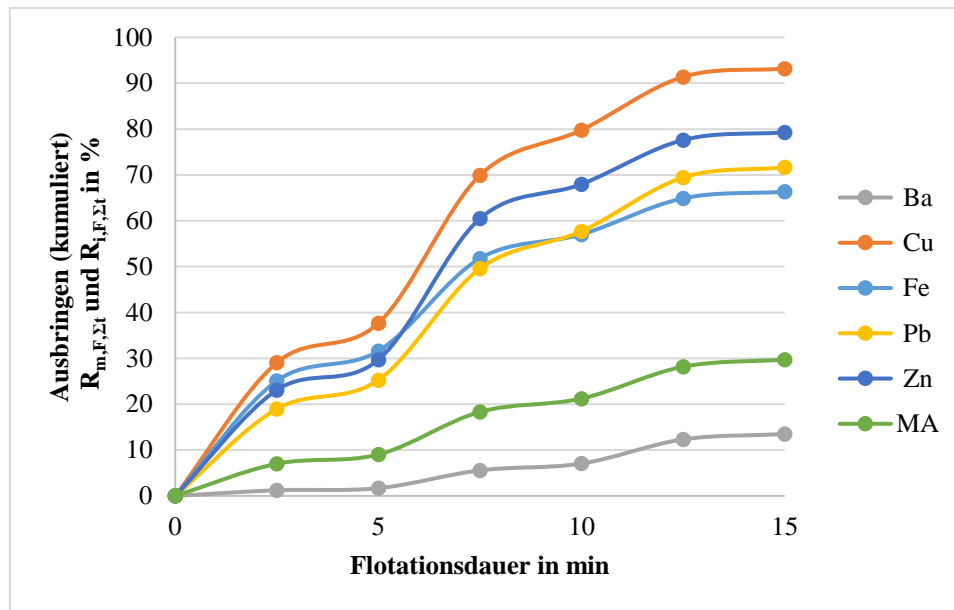


Abbildung 71: Kumuliertes Ausbringen der Wertstoffe in Abhängigkeit der Zeit bei gestufter Flotation mit LIP (3*200 g/t), C07 (50 + 2 * 10 g/t), 300 g/l Feststoff und 300 g/t CuSO₄ bei pH-Wert 7

Für den Dithiophosphat-Sammler Hostafлот LIP konnte also eine Lösung erarbeitet werden, mit welcher ein Großteil der Sulfide, insbesondere die Kupfersulfide, in das Flotat überführt werden kann.

Der Sammler Aerophine 3418 A (Dithiophosphinat) der Firma Cytex erreichte in den Vorversuchen das höchste Ausbringen in den einstufigen Versuchen im Vergleich mit den anderen vorgestellten Sammlern bei akzeptablen Anreicherungskoeffizienten [167, 190]. Für dieses Sammlersystem wurde der pH-Wert, die Beleber-, Schäumer und Sammlerdosierung und die Feststoffkonzentration untersucht. Abbildung 72 illustriert, dass die Flotation mit Aerophine 3418A äußerst stark von der Wahl des optimalen pH-Werts abhängt. Bei pH-Werten oberhalb von 8 zeichnet sich vermehrt eine starke Schaumentwicklung ab, die zu immer mehr unselektivem Austrag führt. Das Optimum der Flotation liegt bei pH 7, wo über 90 % des Kupfers, nahezu 80 % des Zinks und Bleis und 70 % des Eisens ausflotiert werden können.

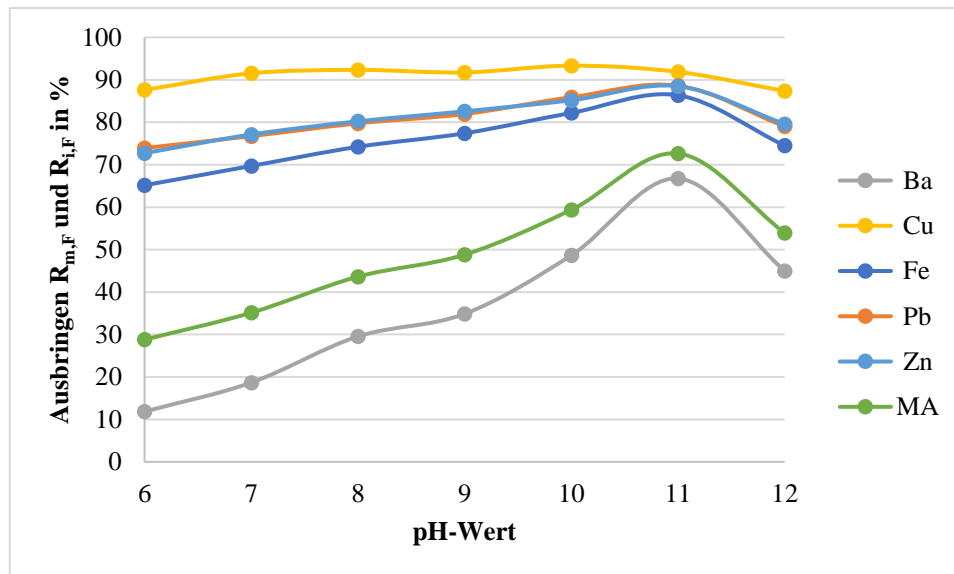


Abbildung 72: Ausbringen der Wertstoffe und Masse mit Aerophine 3418 A in Abhängigkeit des pH-Werts bei 150 g/t Sammler und 50 g/t C07 mit 300 g/t CuSO₄ und 300 g/l Feststoff

Aerophine 3418 A zeigte in den Versuchen, dass bereits durch einfache Dosierung ein relativ hohes Ausbringen an BMS und Pyrit erreicht werden kann. Dieses geht jedoch mit niedrigen BMS-Anreicherungszahlen (2,2 - 2,8) durch einen recht hohen, allgemeinen Austrag einher. Zwar zeigt Aerophine 3418 A eine deutlich geringere Selektivität als Hostaflot LIP, dafür liegt der Chemikalieneinsatz (150 g/t) und die Flotationszeit (5 Minuten) deutlich niedriger und das Ausbringen für Blei und Eisen höher. Der Massenaustrag von über 30 % zeugt allerdings von einem unselektivem Aufschwimmen.

Durch den niedrigen Wertstoffgehalt und die Zielsetzung der Schadstoffentfrachtung ist bei der Sulfidflotation ein möglichst hohes Ausbringen anzustreben. Daher scheinen sich nach den Vortests sowie der weiteren Untersuchung die beiden Sammler Aerophine 3418 A sowie Hostaflot LIP am besten zu eignen. Aerophine 3418 A sticht hierbei durch die einfache Dosierung sowie einen deutlich niedrigeren Chemikalienverbrauch besonders hervor.

6.2.7 Mehrstufige Versuche

Es wurden Cleaner- und Scavenger-Versuche nach der Flotation mit LIP und Aerophine durchgeführt. Es zeigte sich, dass in den Scavenger-Versuchen das weitere Ausbringen gering ist und bei den Cleaner-Versuchen durch den hohen Sammlereinsatz kaum weitere Chemikalien außer ggf. Schäumer hinzugefügt werden müssen. Dies deutet prinzipiell auf eine Überdosierung in den Roughern hin, die jedoch offenbar nötig ist, um ein akzeptables Ausbringen zu erzielen.

6.2.8 Analyse der Flotationsprodukte

In diesem Abschnitt soll eine ausführlichere chemische Charakterisierung einer Flotation mit Aerophine 3418 A gegeben werden. Tabelle 30 fasst die relevanten Daten zusammen. Elemente sind jeweils entsprechend der dominierenden übergeordneten Mineralphase eingefärbt.

Fraktion		Ba	Al	Si	K	Ga	Mg	Ca	Mn	Fe	Co
Gehalt in [ppm]	Flotat	57.531	15.515	38.924	13.949	12	11.324	35.403	15.359	219.493	451
	Berge	231.883	33.164	85.719	19.456	20	14.749	45.047	14.848	33.029	22
Ausbringen in [%]	Flotat	16	27	26	36	32	38	38	45	84	94
	Berge	84	73	74	64	68	62	62	55	16	6
Anreicher- ung in [-]	Flotat	0,4	0,6	0,6	0,8	0,7	0,9	0,9	1,0	1,9	2,1
	Berge	1,5	1,3	1,3	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	0,3	0,1
Mineral- phase in [-]		Sulfat	Silikat				Sil/ Carb.	Carbonat		Sulfid/ (Carbonat)	
Fraktion		Pb	Sb	Zn	Cu	Au	As	Cd	Ag	In	Cd
Gehalt in [ppm]	Flotat	29.546	409	31.462	4.315	<1	1.871	110	81	11	140
	Berge	5.006	80	4.004	227	<1	79	9	7	3	11
Ausbringen in [%]	Flotat	82	80	86	94		95	91	90	77	91
	Berge	18	20	14	6		5	9	10	23	9
Anreicher- ung in [-]	Flotat	1,9	1,8	2,0	2,1		2,2	2,1	2,1	1,8	2,1
	Berge	0,3	0,4	0,2	0,1		0,1	0,2	0,2	0,4	0,2
Mineral- phase in [-]		Sulfid									

Tabelle 30: Ausführliche chemische Charakterisierung einer Sulfid-Flotation mit 150 g/t Aerophine 3418 A, 50 g/t C07, 300 g/t CuSO₄, 300 g/l Feststoff bei pH 7

Mit der entwickelten Sulfid-Flotation konnte ein Ansatz zur Abtrennung des Wert- und Schadstoffpotentials (77 - 94 %) erfolgreich umgesetzt werden, obgleich hierfür eine relativ niedrige Anreicherung in Kauf genommen werden muss. Wie die chemischen Analysen offenbaren, gilt dies sowohl für die primären Zielstoffe Cu, Zn, Pb als auch die WKR's Indium und Cobalt. Einzig Gallium, das mit der silikatischen Phase korreliert ist, gelangt nur zu ca. 30 % in das Flotat. Dass auch der Pyrit nahezu komplett ausgetragen wird, zeigt das hohe Ausbringen von Cobalt und Arsen (94 - 95 %), welche stark mit der Pyrit-Phase korrelieren (siehe 3.4). Die Elemente, die mit der Carbonat-Phase assoziiert sind, gehen zu ca. 40 % in das Flotat über. Das hohe Ausbringen von Baryt (17 %) muss durch den Einsatz von weiteren Chemikalien sowie Reinigungsstufen gesenkt werden, damit es in ein Baryt-Konzentrat überführt werden kann.

Durch die Flotation konnte der Gehalt an Blei und Zink auf ca. 3 % und der von Kupfer auf 0,4 % gesteigert werden. Jedoch ist der Hauptbestandteil des Mischsulfidkonzentrats Eisen mit 22 %, sodass weitere Aufbereitungsstufen zwingend notwendig sind

Die Analyse der Fraktionen per RDA und die Mikrosonden-Untersuchungen des Flotats können wenige zusätzliche Informationen liefern, da sich die Zusammensetzung nicht stark von dem Ausgangsmaterial unterscheidet. Allgemein scheint es aber, als ob sich die in den Bergen verbliebenen Sulfid-Partikel entweder in sehr kleinen oder verwachsenen Partikeln finden lassen. Abbildung 73 zeigt ein Beispiel der innigen Verwachsung und Einkapselungen von Sulfidmineralen und Matrix.

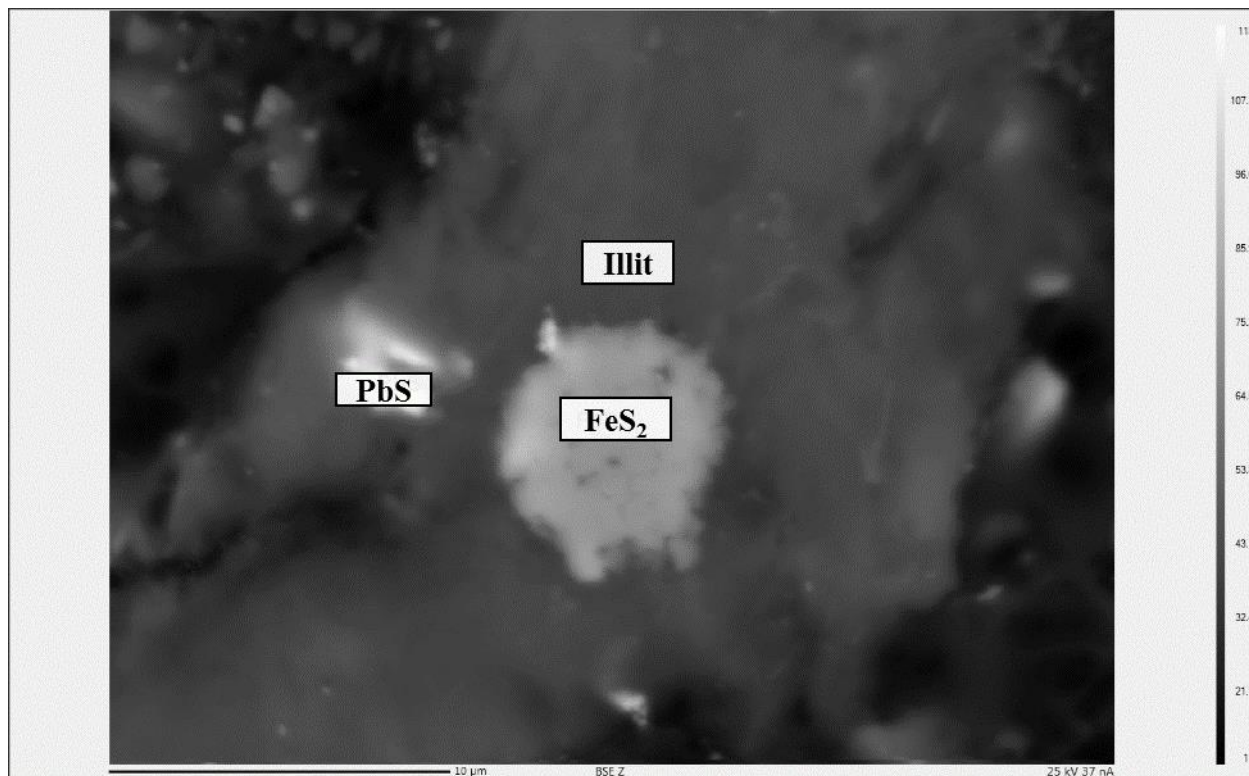


Abbildung 73: BSE-Aufnahme von Galenit und Pyrit in einem Illit-Partikel in den Bergen der Sulfid-Flotation. Maßstab unten links, 10µm

In der Abbildung ist z.B. eine ca. 5 µm große framboidale Pyritphase in einem Illit (Tonmineral, ~ 15 * 40 µm) abgebildet. Es ist bekannt, dass Pyrit bei günstigen Wachstumsbedingungen feinkörnige (nm-Bereich) Framboid-Strukturen ausprägen kann [184]. Weiterhin kann in zwei Bereichen (~ 0,5 & 2 µm) Galenit identifiziert werden.

In RDA-Analysen werden nach der Flotation in den Bergen keine sulfidischen Phasen mehr gefunden, dafür zeigen sich vermehrt Mineralverbindungen, die der Carbonat- oder Silikatphase zugeordnet werden können (Abbildung A 21).

6.2.9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen für das Verschalten der Flotationen im Scale-Up

Es konnten mit Aerophine 3418A und Hostafлот LIP zwei Sammler (Dithiophosphat und Dithiophosphinat) gefunden werden, die unter Zuhilfenahme von Belebern (Kupfersulfat) und

Schäumer prinzipiell ein hohes Ausbringen der verschiedenen Zielelemente ermöglichen. Es wurde Aerophine 3418 A ausgewählt, da der Chemikalieneinsatz sowie Flotations(zeit)aufwand deutlich niedriger ist und ein geringfügig höheres Ausbringen erzielt werden konnte. Bei Aerophine ist die Einhaltung des optimalen pH-Werts besonders wichtig, da es bei zu hohen pH-Werten zu einem großen unselektiven Ausbringen neigt. Mit Ditihiophosphaten, -phosphinaten und -carbamaten wurden in den Vorversuchen Sammler ausgewählt und später optimiert, die zur Zeit der ersten Wiederaufbereitungsuntersuchungen in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts noch nicht zur Verfügung standen bzw. kaum eingesetzt wurden (siehe 2.1.2).

6.3 Flotation von Baryt

Bereits in den Vorversuchen wurde festgestellt, dass Lupromin FP E sehr gute Flotationseigenschaften hinsichtlich des Baryts aufweist (4.2.3.4). In diesem Kapitel sollen nun die Optimierungen der Baryt-Flotation am Bergeteichmaterial dargestellt werden.

Die für diesen Abschnitt verwendeten Daten sind in Teilen der studentischen Arbeit von Keber [191] entnommen worden.

6.3.1 Allgemeine Beobachtungen

Bei der Flotation zeigt Lupromin FP E auch ohne Schäumer eine schäumende Wirkung. Der Schaum sowie die getrockneten Flotate der Baryt-Flotation sind hellgrau. Der Schaum ist stabil und stark beladen. Ebenso sind die getrockneten Flotate heller als das Ausgangsmaterial bzw. die Berge (siehe Abbildung 74). Die Entwässerung von Bergen und Flotat dauern nach der Zugabe von Lupromin FP E deutlich länger als beim Bergeteichmaterial. Wie häufig bei der Flotation von Oxiden und Sulfaten ist eine Konditionierung des Feststoffs mit dem Sammler bei hohen Feststoffgehalten (> 50 %) vorteilhaft. Eine Flotation mit anderen pH-Wert-Reglern als dem standardmäßig benutzten CaO (z.B. KOH, NaOH) erhöht das Ausbringen leicht, es wird aber auch mehr Pyrit ausgetragen.



Abbildung 74: Flotationsprodukte Baryt-Rougher. Baryt-Cleaner-Flotat (links). Rechts von oben nach unten: Ausgangsmaterial, Flotat und Berge des Baryt-Roughers ohne vorgeschaltete Sulfid-Flotation

6.3.2 Optimierung des pH-Werts

Der Einfluss des pH-Werts auf die Baryt-Flotation wurde im Bereich zwischen 4 und 11 untersucht. Unterhalb von pH 7 und oberhalb von 10 fällt die Selektivität und der Gehalt stark ab. Dies liegt an der Oberflächenladung der Barytminerale, die zwischen pH 5 - 7 und 10 - 11 einen isoelektrischen Punkt haben können (siehe Literaturdaten und eigene Messungen in 4.2.3.4). Vermutlich wird die Oberflächenladung positiver bzw. weniger negativ und der anionische Sammler Lupromin FP E verliert hierdurch an Wirksamkeit. Auf der anderen Seite scheint die schäumenden Eigenschaften des Lupromin FP Es zuzunehmen, wodurch ein höherer Fehlastrag erzeugt wird. Abbildung 75 fasst den Einfluss des pH-Werts auf das Ausbringen zusammen.

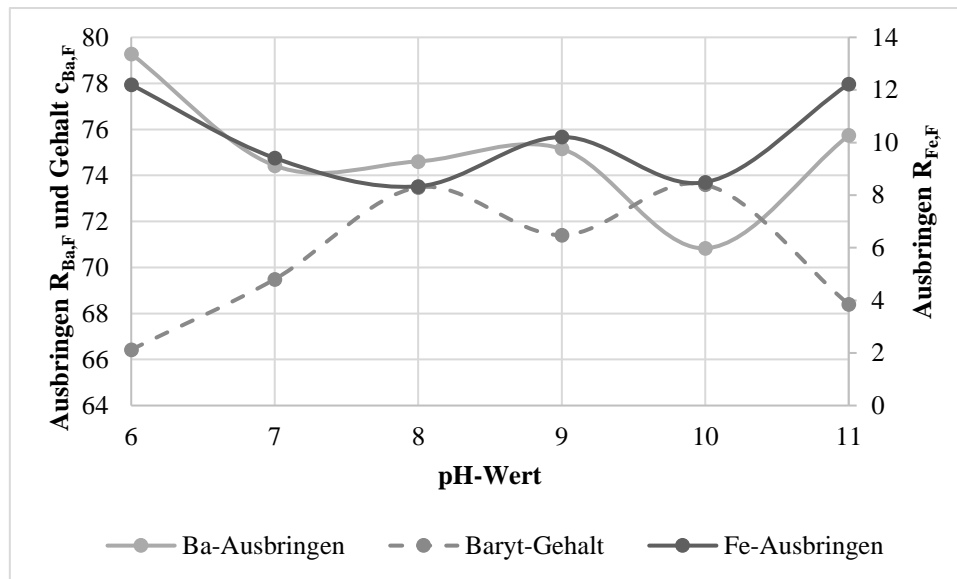


Abbildung 75: Einfluss des pH-Werts auf Ba- sowie Fe-Ausbringen, Ba-Gehalt und Ba-Anreicherung bei 600 g/t Lupromin FP E, 200 g/t Pionera F-250, 1000 g/t Natronwasserglas, 12,5 g/t Flotanol C07, Kalkmilch/HCl

Wie Abbildung 75 zeigt, verändert sich die Baryt-Konzentration im Flotat stark und hat sein Maximum von ca. 75 % bei pH 8 und 10. Da die Reinheit des Flotats beim Baryt als direkt genutztem Industriemineral eine besondere Relevanz hat, wird der Bereich von pH 8 - 10 als optimaler Flotationsbereich angesehen. Hier ist auch der Austrag von Störstoffen in das Flotat verhältnismäßig gering. Über alle Versuche hinweg liegt der Fehlaustrag (stellvertretend Fe eingezeichnet) zwischen 8 und 17 %. Pb und Cu werden etwas stärker ausgetragen als Zn und Fe, was möglicherweise durch deren höhere natürliche Hydrophobizität erklärt werden könnte. Es ist zu vermuten, dass der recht hohe Fehlaustrag durch Mitreißen sowie Verwachsungen erklärt werden kann. Das Mitreißen wird durch den großen Feststoffaustrag (bis zu 25 % Baryt im Bergeteichmaterial) sowie eine sehr starke Schaumentwicklung in den ersten 90 Sekunden der Flotation maßgeblich beeinflusst.

6.3.3 Optimierung des Sammlereinsatzes

Bei der Optimierung des Sammlereinsatzes zeigte sich, wie in Abbildung 76 dargestellt, unterhalb einer Dosierung von 400 g/t ein starker Abfall des Baryt-Ausbringens von ca. 75 % auf unter 60 % während der Baryt-Gehalt auf einem ähnlichen Niveau verblieb. Oberhalb von 400 g/t steigt das Ausbringen bis auf 600 g/t nicht mehr an. Über 700 g/t Sammler steigt die Schaumstabilität stark an. Die weiteren Versuche werden bei 600 g/t durchgeführt, da sich bei einigen Wiederholungen mit Material aus anderen Bohrlöchern zeigte, dass eine Dosierung von 400 g/t teils nicht ausreicht, um ein hohes Ausbringen zu erreichen.

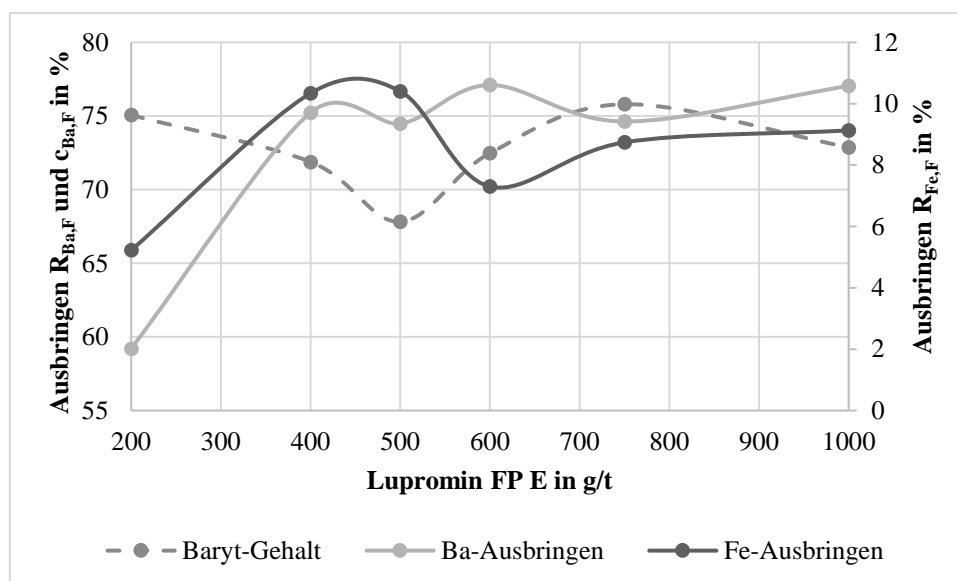


Abbildung 76: Einfluss des Sammlereinsatzes auf Ba- sowie Fe-Ausbringen, Ba-Gehalt und Ba-Anreicherung bei 200 g/t Pionera F-250, 1000 g/t Natronwasserglas, 12,5 g/t Flotanol C07 und pH 10 (Kalkmilch/HCl)

6.3.4 Optimierung des Drückereinsatzes

Lupromin FP E interagiert mit den Mineraloberflächen stark durch Physisorption und hydrophobiert daher ebenfalls andere Minerale. Daher ist der Einsatz von Drückern von hoher Relevanz. Zum Drücken der Matrix aus Silikaten und Carbonaten wurden nach Literaturrecherchen zunächst verschiedene Drückergemische wie A-32 und A-4 getestet [48, 49]. Nach Analyse der Einzelkomponenten konnte Natronwasserglas als bester Drücker ausgewählt werden. Abbildung 77 zeigt den Einfluss des Natronwasserglaseinsatzes auf die Baryt-Flotation.

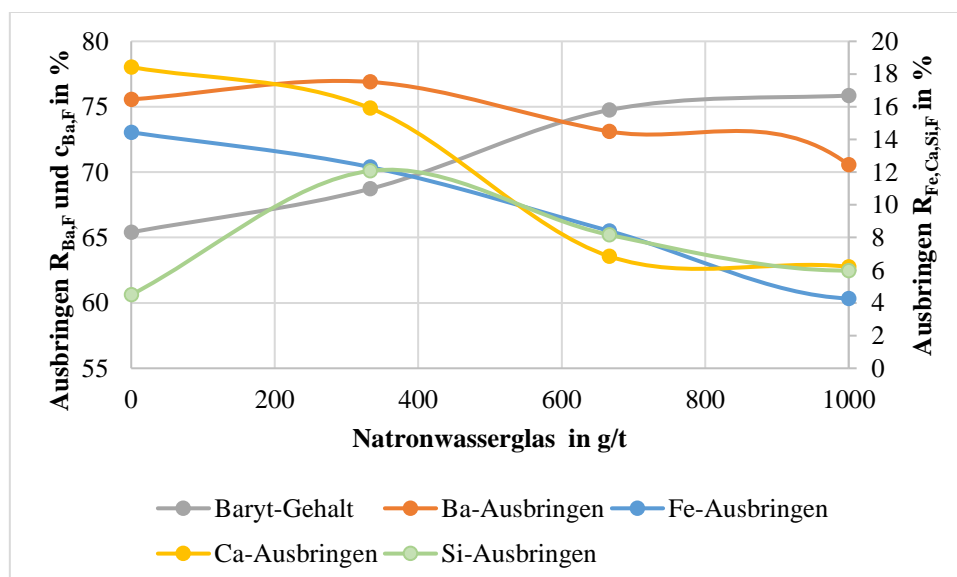


Abbildung 77: Einfluss des Natronwasserglaseinsatzes auf Ba- sowie Fe-Ausbringen, Ba-Gehalt und Ba-Anreicherung bei 600 g/t Lupromin FP E, 200 g/t Pionera F-250, 1000 g/t Natronwasserglas, 7,5 g/t Flotanol C07 und pH 9 (Kalkmilch/HCl)

Wie die Abbildung zeigt, steigt der Baryt-Gehalt in dem Flotat durch den Einsatz von bis zu 600 g/t Natronwasserglas um 10 % und stabilisiert sich dann. Dies liegt vermutlich an dem Drücken von

Sulfiden und im höheren Ausmaß von Carbonaten durch Dispergierung (vgl. 6.1). Das Drücken von Carbonat wird durch das Einbrechen des Ca-Ausbringens von 18 % (0 g/t Natronwasserglas) auf 7 % (> 666 g/t) besonders deutlich. Die Mineralphasen des Wissenbacher Schiefers, repräsentiert durch Si, wird laut der Messung zwar aktiviert, das Ausbringen steigert sich jedoch nur von 4 (0 g/t) auf 8 % (666 g/t). Es wurde auch beobachtet, dass der Einsatz von Natronwasserglas die Schaumentwicklung hemmt. Allerdings wird bei Dosierungen über 600 g/t auch das Baryt-Ausbringen deutlich gesenkt, sodass 666 g/t Natronwasserglas im Weiteren als Optimum angesehen werden.

Es wurden weiterhin verschiedene Sulfid-Drücker getestet, die jedoch keinen starken Einfluss hatten. Dies liegt vermutlich daran, dass der Fehlaustrag vermutlich nur zu einem kleinen Teil durch Sammleradsorption verursacht wird und sich größtenteils durch Mitreißen erklären lässt. Eine leichte Verbesserung zeigten z.B. die organische Polymere Pionera F-200 und F-250, welche in einigen der folgenden Versuche in einer Konzentration von 100 g/t eingesetzt werden. Testbereich war der Einsatz von 0 - 300 g/t Pionera. Ab 200 g/t kann eine deutlich schlechtere Entwässerbarkeit beobachtet werden.

6.3.5 Optimierung des Belebereinsatzes

Der mit Abstand wichtigste Belebter für Baryt ist BaCl_2 obgleich es auch belegt ist, dass BaCl_2 unter gewissen Umständen ebenso eine drückende Wirkung entwickeln kann [49, 192]. Abbildung 78 zeigt den Einfluss von BaCl_2 auf die Flotation von Baryt.

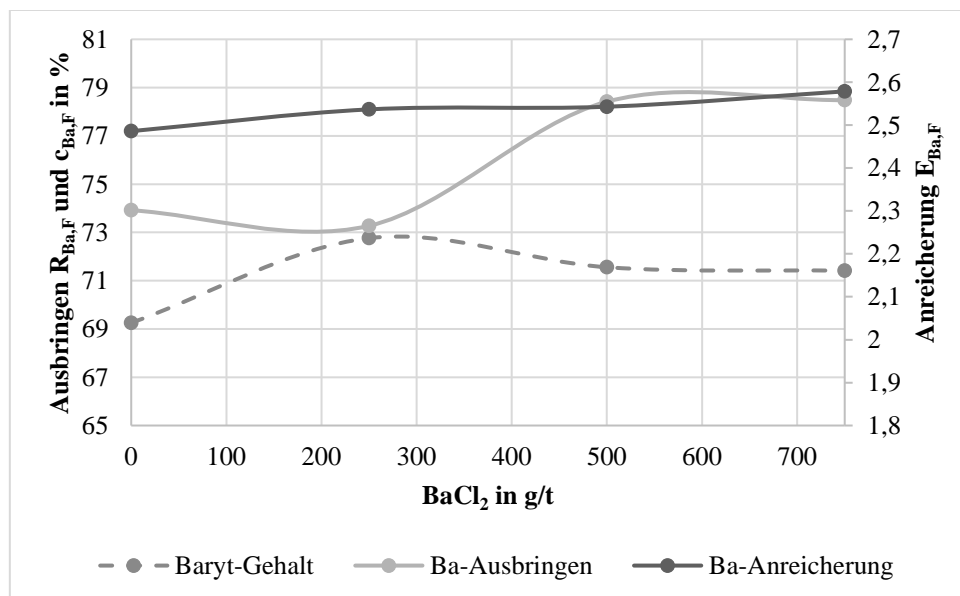


Abbildung 78: Einfluss des BaCl_2 -Einsatzes auf Ba-Ausbringen, -Gehalt und -Anreicherung bei 600 g/t Lupromin FP E, 200 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas, 7,5 g/t Flotanol C07 und pH 9 (Kalkmilch/HCl)

Wie Abbildung 78 zeigt, kann der Baryt im Bergeteichmaterial des Boltrichs auch mit BaCl_2 prinzipiell aktiviert und somit das Ausbringen und die Anreicherung minimal verbessert werden. Die positiven Effekte der Aktivierung können jedoch nicht bei allen Versuchen beobachtet und durchgängig reproduziert werden. Da BaCl_2 sich in Präsenz von Sulfat-Ionen schnell zu BaSO_4 umsetzt und ausfällt

[88], liegt die Schlussfolgerung nahe, dass das BaCl_2 vermutlich auch in der vorliegenden Flotation ausfällt. Abbildung 79 zeigt, dass ein Feststoff (BaSO_4 nach chemischer Analyse) ausfällt, wenn man gelöstes BaCl_2 mit dem Filtrat des Bergeteichmaterials mischt.



Abbildung 79: Filtrat des suspendierten Bergeteichmaterials vor (links) und nach (rechts) der Zugabe von BaCl_2

Das unkontrollierte Ausfallen nach Zugabe von BaCl_2 führte in einigen Versuchen zu einer starken Verschlechterung der Ergebnisse. So entstand teilweise stark wässriger Schaum und das Baryt-Ausbringen sank um bis zu 30 Prozentpunkte. Es wird vermutet, dass feindisperses, ausgefallenes BaSO_4 einen großen Teil des Lupromin FP Es absorbiert. Da der potenzielle positive Effekt des Belebbers relativ klein ist und nicht durchgängig reproduziert werden kann, wird in folgenden Versuchen BaCl_2 zunächst nicht weiter eingesetzt, obgleich das mehrmalige Waschen des Ausgangsmaterials und flotieren unter alkalischen Bedingungen einen positiven Einfluss zu haben scheint. Dies stellt eine bessere Vergleichbarkeit der Versuche sicher. Zudem ist BaCl_2 giftig und würde in der Abwasserreinigung erhebliche Vorsorgemaßnahmen erfordern.

6.3.6 Optimierung des Schäumereinsatzes

Durch die schäumenden oder schaumstabilitätsbeeinflussenden Eigenschaften einiger eingesetzter Reagenzien (Lupromin FP E, Pionera F-250, Natronwasserglas) musste die Schäumerdosierung mehrfach angepasst werden. Prinzipiell wird in der Laborflotation kaum Schäumer benötigt - wie auch das relativ hohe Ausbringen bei 0 g/t Flotanol C07 in Abbildung 80 zeigt.

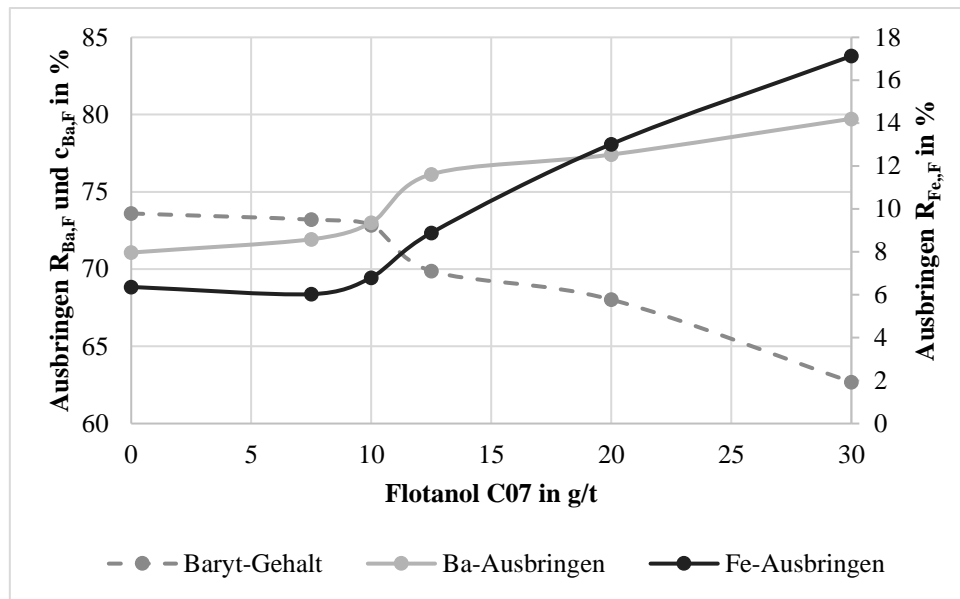


Abbildung 80: Einfluss des Schäumereinsatzes auf Ba- sowie Fe-Ausbringen und Ba-Gehalt bei 600 g/t Lupromin FP E, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas und pH 9 (Kalkmilch/HCl)

Wie sich zeigt, ist der Schaum ohne Schäumierzugabe recht instabil. Eine geringe Dosierung von 5 - 10 g/t stabilisiert den Schaum, ohne die Flotationsergebnisse stark zu beeinflussen. Darüber jedoch zeigt sich ein stark erhöhter Masseaustrag, welcher zu einem höheren Baryt-Ausbringen bei stark sinkenden Gehalten führt. Dieser unselektive Austrag liegt in der False Flotation (2.1) begründet. Bei weiteren Versuchen wird 7,5 g/t Flotanol C07 eingesetzt. Andere Schäumer wie MIBC, Flotanol D 14 oder Montanol erzielen entweder vergleichbare oder schlechtere Flotationsergebnisse.

6.3.7 Zeitlicher Verlauf der Flotation

Der zeitliche Verlauf der Baryt-Flotation ist in Abbildung 81 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Austrag an Baryt nach der ersten Minute stark abnimmt. Das gleiche gilt für Fe. Die Anreicherung sowie der Gehalt sinken kontinuierlich im Verlauf der Zeit. Es kann daher festgehalten werden, dass für die Flotation in den Laborzellen 2 - 3 Minuten ausreichen.

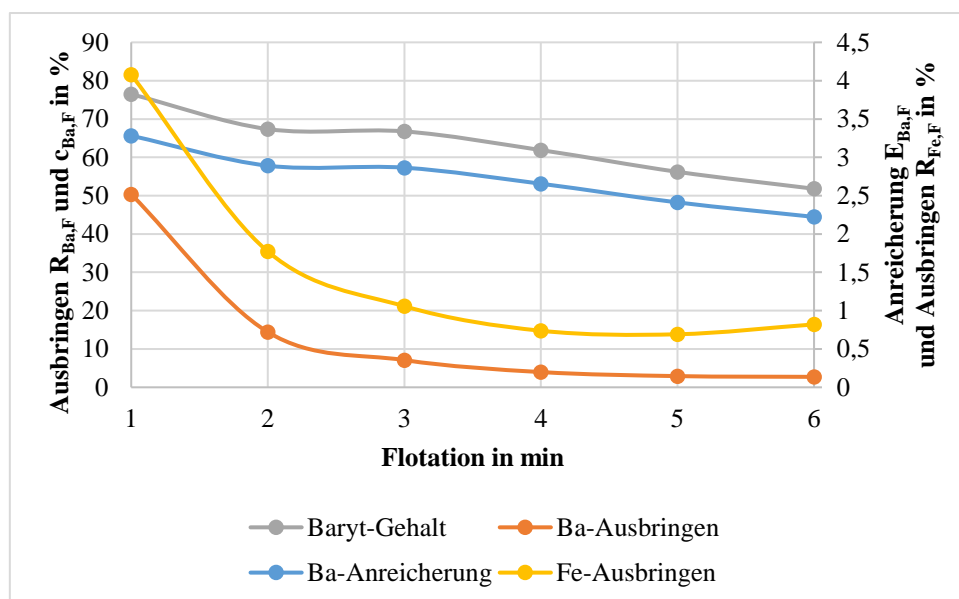


Abbildung 81: Zeitlicher Verlauf der Baryt-Flotation. Ba-Gehalt, -Anreicherung und -Ausbringen sowie Fe-Ausbringen bei 600 g/t Lupromin FP E, 10 g/t Flotanol C07, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas und pH 9 (Kalkmilch/HCl)

6.3.8 Analyse der Flotationsprodukte

Ein Beispiel für die ausführliche Analyse der Baryt-Rougher-Flotate im Labormaßstab findet sich in Tabelle 31.

Tabelle 31: Ausführliche chemische Charakterisierung einer Baryt-Flotation mit 600 g/t Lupromin FP E, 200 g/t Pionera F-250, 1000 g/t Natronwasserglas, 7,5 g/t Flotanol C07, pH 8

	Fraktion	Ba	Al	Si	K	Ga	Mg	Ca	Mn	Fe	Co
Gehalt in [ppm]	Flotat	479.893	11.339	23.042	11.119	8	4.512	11.976	3.936	29.030	51
	Berge	72.533	52.464	128.000	26.933	29	18.081	45.878	15.369	98.841	125
Ausbringen in [%]	Flotat	72	8	7	14	10	9	9	9	10	14
	Berge	28	92	93	86	90	91	91	91	90	86
Anreicher-ung in [-]	Flotat	2,6	0,3	0,2	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5
	Berge	0,4	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2
Mineral-phase in [-]		Sulfat	Silikat				Sil./Carb.	Carbonat		Sulfid/ (Carbonat)	
	Fraktion	Pb	Sb	Zn	Cu	Au	In	Tl	Ag	As	Cd
Gehalt in [ppm]	Flotat	5.405	70	4.764	475	<1	2	19	10	216	12
	Berge	13.513	167	13.803	1.120	<1	5	57	25	569	32
Ausbringen in [%]	Flotat	13	14	12	14		12	11	13	13	13
	Berge	87	86	88	86		88	89	87	87	87
Anreicher-ung in [-]	Flotat	0,5	0,5	0,4	0,5		0,4	0,4	0,5	0,5	0,4
	Berge	1,2	1,2	1,2	1,2		1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Mineral-phase in [-]		Sulfid									

Die Hauptbestandteile der Baryt-Flotate sind neben Schwefel und Sauerstoff Ba (ca. 50 %), Fe (ca. 3 %), Si (ca. 2,5 %) sowie Ca und Al (ca. 1 %). Es zeigt sich, dass sämtliche Elemente außer Baryt (in der

Tabelle grau eingefärbt) durch die Flotation in den Bergen angereichert werden (Faktor 1,2 - 1,3). Das Fehlausbringen der Elemente, die mit der silikatischen oder carbonatischen Fraktion korreliert sind (gelb und grün eingefärbt, siehe Tabelle 7 und Tabelle 8) liegt bei 7 - 14 %, das derjenigen Elemente, die den Sulfidphasen (blau eingefärbt) zugeordnet werden können, zwischen 10 - 15 %. Einige Elemente weisen in der Tabelle zwei Farben auf, was darauf hindeutet, dass hier die Korrelation zu einer Mineralphase nicht ganz eindeutig ist, was sich auch teilweise in den Anreicherungs Faktoren zeigt. So ist erkennbar, dass tendenziell $E_{\text{Carbonat,F}} > E_{\text{Fe,F}} > E_{\text{Sonst.Sulfide,F}}$ ist.

Dass durch eine Rougher-Flotation die Mineralphasen noch nicht gut voneinander getrennt werden können, zeigt neben den niedrigen Abreicherungs Faktoren auch die RDA (siehe Abbildung A 19 im Anhang). Anhand von Erkenntnissen aus Mikrosondenuntersuchungen (Ausschnitte in Abbildung 82 sowie Abbildung A 6 ff. im Anhang) und Siebgehaltsanalysen lässt sich vermuten, dass die Fehlausträge vor allem im Feinstkorn (unselektives Mitreißen) vorliegen, jedoch auch einige Verwachsungen vorliegen. Abbildung 82 zeigt einige größere Barytkörner, die mit verschiedenen Mineralen verwachsen sind.

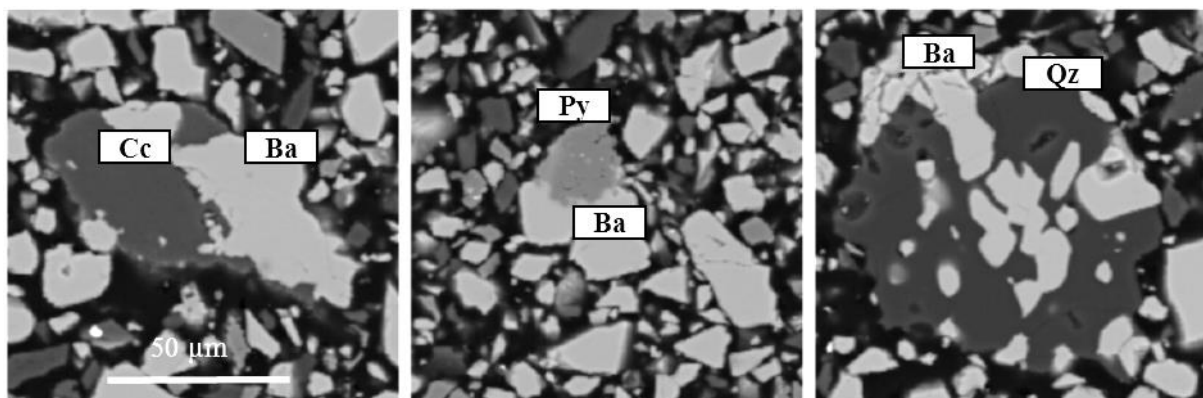


Abbildung 82: Ausschnitte aus BSE-Aufnahmen zur Darstellung von verschiedenen Verwachsungen mit Baryt. Links Baryt und Calcit, Mitte Baryt und Pyrit, rechts Baryt und Quarz

Einige der Carbonate scheinen ebenfalls hydrophobiert und in das Flotat ausgetragen zu werden oder stärker mit dem Baryt verwachsen zu sein, was sich an dem leicht erhöhten Ausbringen gegenüber den Silikaten zeigt. Die in den Bergen verbliebenen Baryt-Mineralen sind zumeist sehr klein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sie zwar durch den Sammler aktiviert, jedoch aufgrund der kleinen Kollisionswahrscheinlichkeit nicht mit Blasen kollidiert und somit ausgetragen worden sind.

6.3.9 Mehrstufige Versuche

Bisherige Baryt-Flotationen lieferten Produkte mit ca. 70 - 75 % Baryt-Gehalt. Da Baryt als Industriemineral gehandelt wird und hierfür eine hohe Reinheit (> 85 - 90 %; siehe Kapitel 9) benötigt wird, reicht eine einfache Rougher-Flotation im Labormaßstab nicht aus, um befriedigende Ergebnisse zu erzielen. Weitere Versuche im Labormaßstab bewiesen, dass der Baryt-Gehalt deutlich durch Cleaner-Flotationen verbessert werden kann. Dies wird auch durch hellere Farbe des Flotats erkennbar (Abbildung 83).

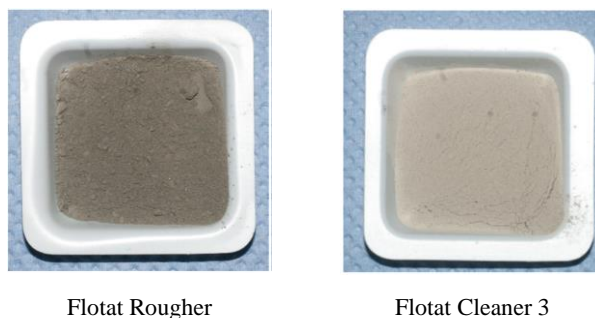


Abbildung 83: Material nach Baryt-Rougher-Flotation und nach drei Cleaner-Flotationen ohne vorherige Sulfid-Flotation

Wie Abbildung 84 und Abbildung 85 zeigen, konnte ein Baryt-Gehalt von über 85 % mit drei Cleanern erreicht werden. Der Fe-Gehalt wird hierdurch auf ca. 1 % gesenkt. Durch RDA können nun nur noch Baryt und Pyrit als Minerale in der Probe identifiziert werden (Abbildung A 19 im Anhang). Allerdings scheint es angesichts des hohen Aufwands von drei Cleanern im Labor, des weiterhin relativ hohen Anteils an Eisen und einem geringem Baryt-Gehalt sinnvoll, zunächst die Sulfide vor der Baryt-Flotation abzutrennen. Dies ist besonders wichtig, da für einige Elemente wie etwa Blei strenge Vorgaben für Baryt-Konzentrate vorliegen. Das Vorgehen deckt sich prinzipiell auch mit der Aufbereitungsverschaltung am ehemaligen Erzbergwerk Rammelsberg (3.2) [108, 110].

Die Cleaner-Versuche wurden mit 600 g/t Lupromin FP E, 5 g/t Flotanol C07, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas und pH 9 (Kalkmilch/HCl) im Rougher und 666 g/t Natronwasserglas im 1. Cleaner durchgeführt, da sich zeigte, dass die Schaumentwicklung in den Cleanern sehr stark ist. Daher wurde der Schäumereinsatz reduziert und Natronwasserglas eingesetzt, das die Schaumentwicklung etwas abschwächt.

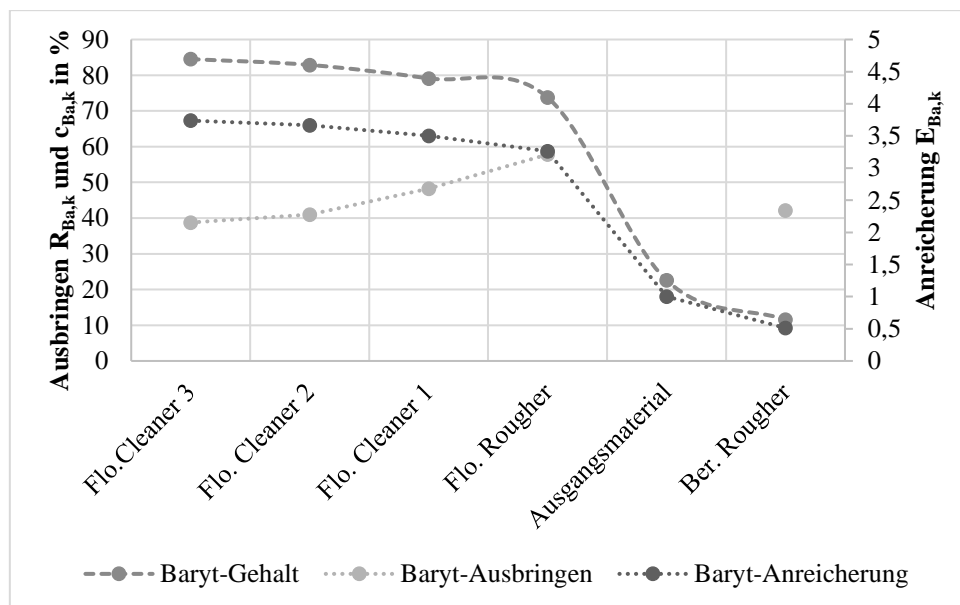


Abbildung 84: Baryt-Anreicherung, -Ausbringen und -Gehalt in den Cleaner-Versuchen bei 600 g/t Lupromin FP E, 5 g/t Flotanol C07, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas und pH 9 (Kalkmilch/HCl) im Rougher, und 666 g/t Natronwasserglas im 1. Cleaner

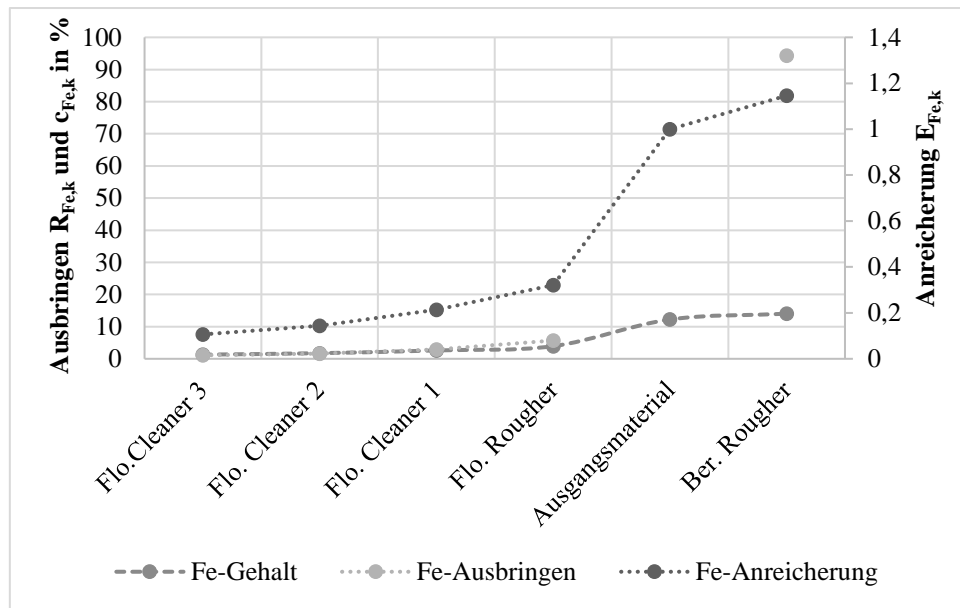


Abbildung 85: Fe-Anreicherung, -Ausbringen und -Gehalt in den Cleaner-Versuchen bei 600 g/t Lupromin FP E, 5 g/t Flotanol C07, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas und pH 9 (Kalkmilch/HCl) im Rougher, und 666 g/t Natronwasserglas im 1. Cleaner

Die mehrfache Dosierung von Lupromin FP E ist wenig effektiv, vermutlich da eine hohe Feststoffkonzentration bei der Konditionierung benötigt wird. Scavenger-Versuche steigern zwar das Ausbringen leicht, es stellt sich jedoch eine relativ niedrige Selektivität ein.

Versuche zur nachgeschalteten Sulfid-Flotation erzeugen einen hohen Fehlaustrag an Baryt (30 - 50 %), weiterhin führten die verbleibenden Reagenzien zu einer starken Schaumentwicklung und schlechteren Entwässerbarkeit.

Eine vorgeschaltete Sulfid-Flotation reduziert den Fehlaustrag an Sulfiden in der Baryt-Flotation maßgeblich, jedoch ist es auch schwerer, Sulfide in den Cleanern zu entfernen, da diese nun vermehrt nicht durch False Flotation ausgetragen, sondern ebenfalls selektiv hydrophobiert worden oder verwachsen sind. Ansonsten wird die Versuchsdurchführung nicht stark negativ beeinflusst. Der Verlust an Baryt in der Sulfid-Rougher-Flotation liegt zwischen 4 - 25 % je nach Flotationsregime.

6.3.10 Fazit und Schlussfolgerungen für die Verschaltung der Flotationen im Scale-Up

Mit 600 g/t Lupromin FP E, 7,5 g/t Flotanol C07 und 666 g/t Natronwasserglas konnte bei pH 9, 300 g/l Feststoff und 160 l/h Luftdurchsatz (3 Min) ein geeignetes Flotationssystem entwickelt werden. Es werden bei dieser Konfiguration 75 - 85 % des Baryts bei einem Baryt-Gehalt in den Rougher-Flotaten von 70 - 75 % ausgebracht. Die anderen Mineralphasen gelangen zu 8 - 15 % als Fehlaustrag ebenfalls in das Flotat. Während die Silikate und Carbonate vor allem die Reinheit herabsetzen, haben einige Elemente der Sulfid-Phase, wie etwa Blei, einen deutlich negativeren Einfluss auf die Produktqualität. Durch den Einsatz von Cleanern kann die Reinheit des Baryts deutlich erhöht werden. Während eine vorangeschaltete Sulfidentfernung durch den gesenkten Sulfidanteil große Vorteile für die Baryt-

Gewinnung bietet, würde eine nachgeschaltete Sulfidflotation durch einen hohen Baryt-Austrag, starke Schaumentwicklung und erschwerte Entwässerung die Ergebnisse verschlechtern.

Im Vergleich zu den Versuchen bei der Preussag wurde eine neue Flotationschemikalie (Fettalkohol/Sulfosuccinamat) eingesetzt, mit welcher zwar nicht ganz die beschriebene Reinheit erreicht, jedoch das Ausbringen übertroffen werden konnte. Versuche mit den vormals eingesetzten, recht ähnlichen Chemikalien (v.a. einem Alkoholsuccinamat als Sammler) zeigten ein niedrigeres Ausbringen und eine niedrigere Produktqualität jedoch die gleichen Herausforderungen hinsichtlich der Schaumbildung. Unterschiede in den Ergebnissen lassen sich damit erklären, dass bei den Preussag-Untersuchungen ein großer Teil der Versuche mit frischen Tailings durchgeführt wurde. Weiterhin ist es möglich, dass der verwendete Sammler des Anbieters Cytec (Aero 845) anders beschaffen ist als der früher eingesetzte Sammler von Zschimmer + Schwarz (GA 2579, Produktion eingestellt), obwohl die Summenformeln der Sammler übereinstimmen [52, 110, 113, 161, 190].

6.4 Flotation von Inertmaterial

Es wurde nach einer Literaturrecherche (z.B. [49, 193, 194]) eine Flotation von Inertmaterial (IM), d.h. Silikaten und Carbonaten, aus dem Bergeteichmaterial mithilfe von Fettsäuren (Aero 704), Hydroxamaten (Aero 6493 und 6494), Alkyl-Ether-Amin (Flotigam EDA) und Alkyl-Diamin (Flotigam DAT) bei verschiedenen pH-Werten (8 und 9,5) untersucht. Es konnte jedoch in allen Fällen keine selektive Trennung erzielt werden. Nur mit Flotigam DAT gab sich eine sichtbare, wenn auch schwache Anreicherung von Si/Ca (1,5) bei niedrigem Ausbringen.

7 Verschaltung der entwickelten Aufbereitungsprozesse

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Die im vorherigen Kapitel beschriebene und entwickelte Flotation wurde in den kleinen Technikumsmaßstab (15 l) übertragen und um weitere Tests ergänzt. Im größeren Maßstab zeigte sich eine deutlich längere Flotationsdauer, eine tendenziell höhere Selektivität und ein niedrigeres Ausbringen, welchem durch höhere Dosierung begegnet wurde. Neben den Rougherstufen (Technikumsmaßstab) wurden auch Scavenger- und Cleaner-Flotationsstufen (Labormaßstab, alles diskontinuierlich und ohne Rücklauf) betrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Trennung zwischen Sulfiden (1. Flotation) und Baryt (2. Flotation) möglich ist. Ein Großteil der Wert- (mit Ausnahme des Galliums) und Schadstoffe wurde bei einer Massereduktion von ca. 50 % aus dem Rückstand entfernt und in die entsprechenden Fraktionen überführt. Ein geschlossener Materialfluss wird durch Berechnungen grob approximiert, um eine Gesamtabschätzung zu ermöglichen.

In diesem Kapitel wird zunächst das Grundkonzept der verschalteten Flotation erklärt, sowie Untersuchungen zur Übertragung der Hauptflotationen (Baryt- und Sulfid-Rougher) im Sinne eines Scale-Ups auf größere Flotationszellen zusammengefasst (7.1 & 7.2). Danach werden die nachgeschalteten Flotationsstufen (Cleaner, Scavenger) im Labormaßstab ausgelegt und das resultierende gesamte Flotationskonzept dargestellt und ausführlich charakterisiert (7.4 & 7.5). Abschließend findet sich in diesem Kapitel die Berechnung einer geschlossenen Schaltung mit umlaufenden Lasten (7.6) sowie die Untersuchung der resultierenden Flotate mithilfe von Mikrosonden- und thermogravimetrische Analyse (7.7 & 7.8).

Aufgrund des hohen Aufwands der Versuchsdurchführung im größeren Maßstab der Flotation wurde, im Vergleich zur Laborflotation, eine deutlich geringere Anzahl an Experimenten durchgeführt. Es wird darauf verzichtet, die gesamte Parametererfassung darzulegen, da sich viele Überschneidungen mit Kapitel 6 ergeben würden.

Die Ausführungen und durchgeführten Experimente zielen auf eine erste Prozessauslegung und -einschätzung sowie die Generierung von Material für folgende Prozessstufen ab. Die einzelnen Verfahren können und sollten jedoch weiter optimiert werden, falls eine Umsetzung des Prozesses angedacht ist. Dies gilt insbesondere für die geschlossene Schaltung in den einzelnen Prozessstufen.

7.1 Grundkonzeption

Hinsichtlich der Zielfractionen Baryt und Sulfide (ggf. unterteilt in Pyrit und Buntmetallsulfide) gibt es verschiedene mögliche Flotationsabläufe mit individuellen Vor- und Nachteilen, wie Abbildung 86 zusammenfasst.

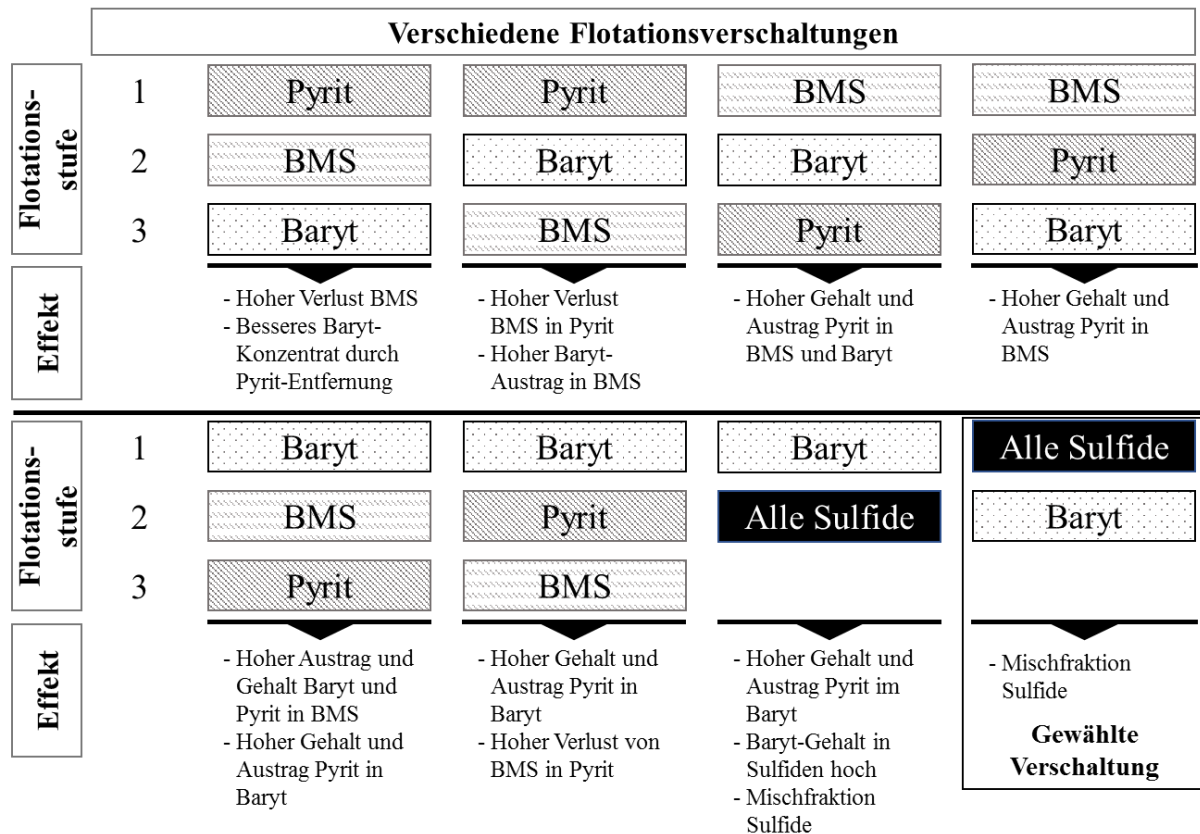


Abbildung 86: Mögliche Flotationsverschaltungen

Durch die oben gesammelten Ergebnisse können verschiedene Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Eine Flotation des Pyrits vor den BMS führt zu einem hohen Verlust an BMS in die Pyrit-Fraktion.
- Eine Flotation von aktivierten BMS vor gedrückten Pyrit führt weiterhin zu einem hohen Austrag von Pyrit in ebendiese Fraktion
- Eine Flotation des Baryts vor den Sulfiden führt zu hohen Verlusten von Sulfiden sowie einem hohen Austrag von Baryt in den Sulfid-Flotationen durch die vorherige Hydrophobierung. Ebenso ist der Gehalt von Sulfiden in dem Baryt-Produkt hinsichtlich des späteren Einsatzes von Baryt negativ zu bewerten.

Da aufgrund der schwierigen Trennung von Sulfiden ohnehin eigentlich nur Mischfraktionen erzeugt werden können, soll in der anvisierten Flotation direkt ein Sulfid-Bulk-Konzentrat erzeugt werden. Da die erwarteten negativen Auswirkungen für die Gesamtflotation bei einer vorangeschalteten Baryt-Flotation höher sind, wird eine Sulfidmischflotation angestrebt und Baryt in der Folge ausgetragen.

7.2 Untersuchung zur Übertragung der Flotation auf größere Flotationszellen

Es wurden zwei Zelltypen hinsichtlich einer Übertragung und eines Scale-Ups des Flotationssystems getestet, welche in Abbildung 87 dargestellt sind. Auf der einen Seite ein pneumatisches Flotationssystem (30 l, V - Cell, Fa. Maelgwyn), bei der eine bessere Flotation von Feinkorn erwartet wird sowie eine Denver Zelle (15 l, drei Rührer, IFAD, siehe 5.5.2). Eine Säulenflotation stand leider nicht zur Verfügung, würde aber auch keine prinzipiell anderen Ergebnisse ermöglichen (siehe 2.1.4.2).



Abbildung 87: Genutzte Flotationszellen im Scale-Up der Flotationsverschaltung. Links pneumatische Flotationszelle (V - Cell, Fa. Maelgwyn) während der Baryt-Flotation. Rechts mechanische Flotationszelle (Denver, IFAD) während der Sulfid-Flotation

Bei der Übertragung der Flotation auf die pneumatische Flotationszelle kann mit den eingestellten Basisparametern nur ein äußerst geringes Ausbringen erzielt werden. Dafür ist die Reinheit der Flotate relativ hoch, vermutlich durch die hohe Schaumschicht sowie eine installierte Spülung des Schaums durch Berieselung. Abbildung 88 zeigt die Ergebnisse für die Baryt-Flotation ohne vorherige Sulfid-Flotation mit der pneumatischen Flotationszelle.

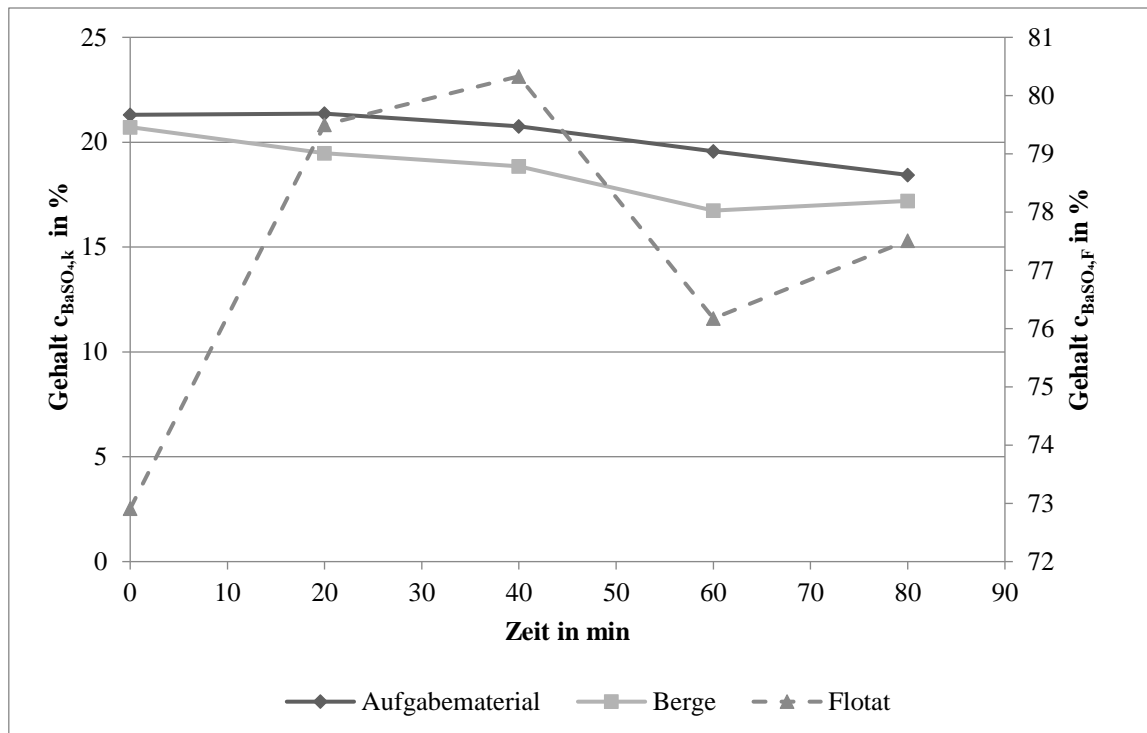


Abbildung 88: Barium-Gehalt von Aufgabematerial, Konzentrat und Bergen bei der pneumatischen Flotation. in Abhängigkeit der Zeit bei pH 9, 300 g/t Lupromin FP E, 5 g/t Lupromin FP E, 100 g/t Pionera F-250 und 666 g/t Natronwasserglas

Bei den Versuchen wurde die Sammler-Konzentration nach einer Beratung durch die Hersteller vergleichsweise niedrig dosiert, was das reduzierte Ausbringen zum Teil erklären kann. Jedoch zeigte sich die pneumatische Flotation durch die großen benötigten Wasser- sowie Feststoffmengen für die Verfahrensentwicklung im Labormaßstab eher als unpraktikabel. Daher wurden alle Versuche, die im Weiteren beschrieben werden, mit der Flotationsbank mit mechanischen Rührwerkszellen (Abbildung 87 rechts) durchgeführt.

Auf die Flotationsbank mit mechanischem Rührwerk konnte die Baryt-Flotation prinzipiell übertragen werden. Abbildung 89 zeigt Ergebnisse für die Baryt-Flotation im Scale-Up im Vergleich zur Laborflotation. Hierbei wurden die Basisparameter aus der im letzten Kapitel beschriebenen Laboruntersuchungen sowie Vortests abgeleitet

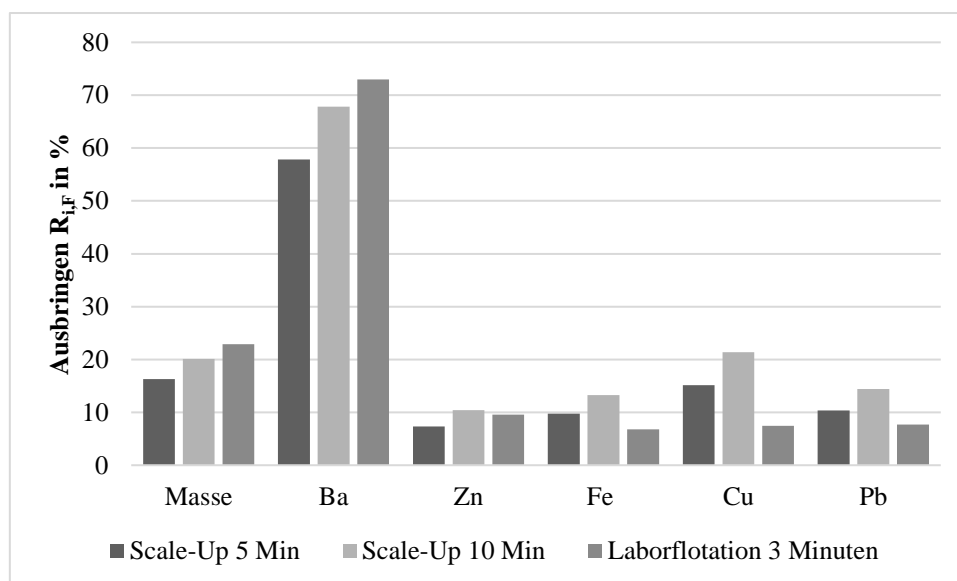


Abbildung 89: Direkte Baryt-Flotation im Scale-Up zur Überprüfung der Übertragbarkeit im Vergleich mit einer Laborflotation mit 600 g/t Lupromin FP E, pH 9, 10 g/t Flotanol und 666 g/t Natronwasserglas

Es wurde ein leicht geringeres Ausbringen bei leicht verschlechterter Anreicherung sowie ein erhöhtes Ausbringen an Sulfiden festgestellt. Der erhöhte Sulfid-Austrag untermauert erneut die Vorteile einer vorgeschalteten Sulfid-Flotation. Ebenso werden ein höherer Luftdurchsatz (500-600 statt 140-160 l/h) sowie teilweise längere Konditionierungs- und Flotationszeiten benötigt (10 - 15 statt 3 - 5 Min), die jedoch bei einem Scale-Up normal sind. Die Versuche sind jedoch grundsätzlich vergleichbar, obgleich die Flotationsparameter noch leicht auf die Zelle angepasst werden sollten.

Bei der Sulfid-Flotation zeigt sich wie in der Barytflotation, dass die Flotation länger dauert, die Ausgangsdosierung angehoben und mehrfach nachdosiert werden muss. Dies ist nun auch bei Aerophine 3418 A der Fall; Erst nach 8-10 Minuten erfolgt innerhalb einer Dosierung kein wesentlicher weiterer Austrag mehr. Die Dosierungen wurden in der Folge jeweils nach 10 Minuten beendet. Die Anreicherung des Baryts in dem Flotat ist deutlich niedriger als in der Laborflotation, was vermutlich durch die höhere Schaumschicht und dadurch vermindertem Mitreißen bzw. Rückspülen erklärt werden kann.

Der Vergleich der in Abschnitt 6.2 ausgewählten Sammler Aerophine 3418A und Hostaflot LIP im Scale-Up ist für einige ausgewählte Elemente (Cu für Sulfide, Ba, Ba/Masse MA für unselektiven Austrag) in Abbildung 90 dargestellt. Hinsichtlich der Sulfide (insbesondere Kupfer) kann mit beiden Sammlern ein hohes Ausbringen erreicht werden. Bei Kupfer beträgt dies ca. 90 % nach 30 Minuten. Jedoch ist die Selektivität (repräsentiert durch den Masse- sowie Barytaustrag) bei Hostaflot LIP deutlich geringer, sodass in den weiteren Versuchen stets Aerophine eingesetzt wurde. Das hohe Baryt-Ausbringen deutet gerade bei Hostaflot LIP auf eine Überdosierung hin. Allgemein wurde in der Laborflotation deutlich mehr Baryt durch Aerophine 3418 A und weniger durch Hostaflot LIP ausgetragen. Die Gründe hierfür sind ungewiss.

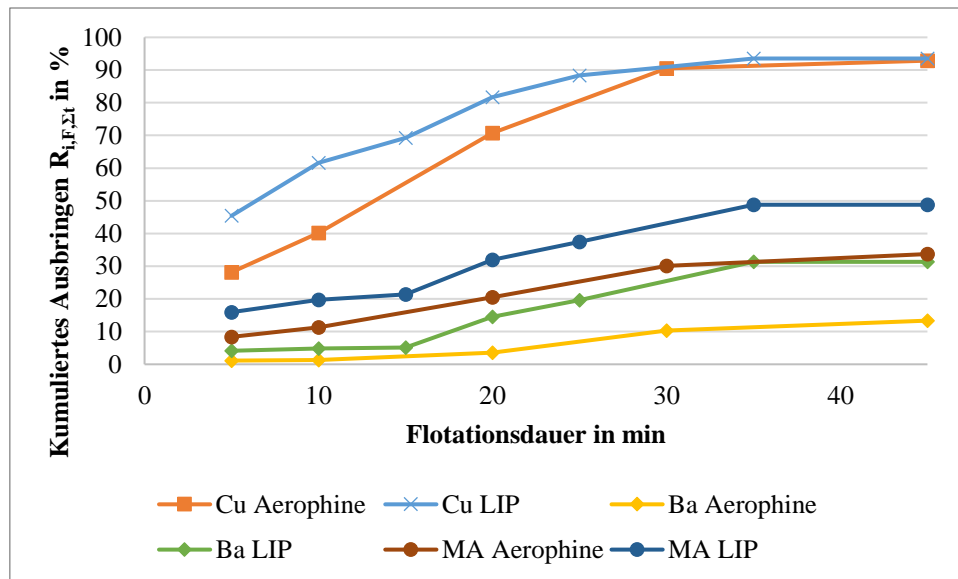


Abbildung 90: Vergleich des kumulierten Ausbringens von Hostaflot LIP und Aerophine 3418 A im Scale-Up. 300 + 2*150 g/t Aerophine, 50 + 2* 25 g/t Flotanol C07, pH 7, 300 g/t CuSO₄. 3 * 300 g/t LIP, 3* 50 g/t Flotanol C07, 300 g/t CuSO₄, pH 7. Dosierung bei 0, 10, 20 Minuten

Abbildung 91 illustriert ebenfalls, dass sich ab 20 Minuten die Anreicherungsfaktoren für die Flotation mit Aerophine verschlechtern. Die zu Beginn hohe, jedoch in der Folge starke absinkende Zinkanreicherung könnte daran liegen, dass für eine weiterhin effektive Flotation CuSO₄ als Zink-Beleber nachdosiert werden muss.

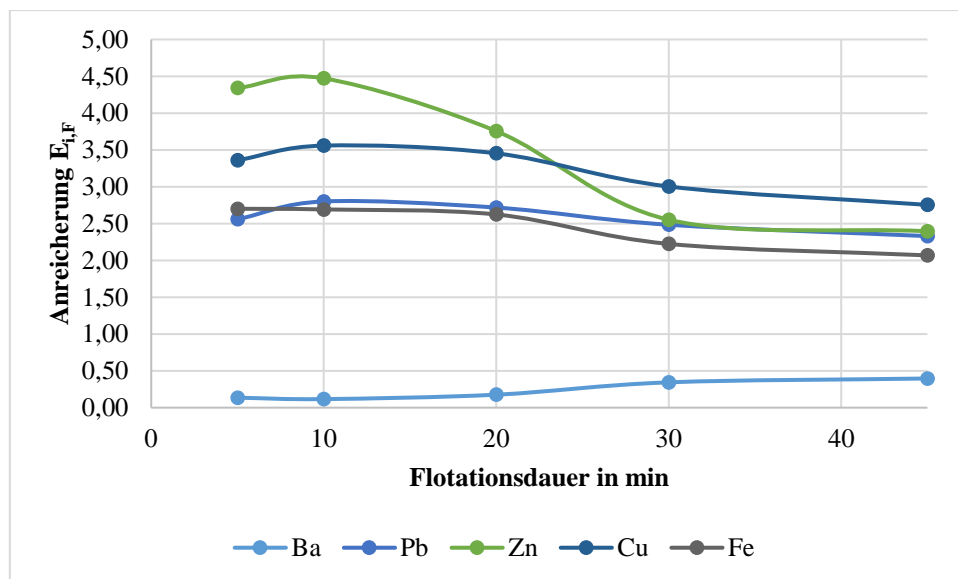


Abbildung 91: Anreicherung Aerophine 3418 A im Scale-Up. 300 + 2*150 g/t Aerophine, 50 + 2* 25 g/t Flotanol C07, pH 7, 300 g/t CuSO₄. Dosierung bei 0,10,20 Minuten

Eine Verkettung der Sulfid- (erste Stufe) und Baryt-Rougher-Flotation (zweite Stufe) bewies, dass eine separate Abtrennung von Sulfiden und Baryt aus dem BTM prinzipiell möglich ist. Abbildung 92 fasst das Ausbringen für die massenmäßig wichtigsten Elemente im BTM zusammen. Hierbei sind die Elemente jeweils direkt verschiedenen Flotationsprodukten zugewiesen (farbige Kästen). Elemente, die sich deutlich in zwei verschiedenen Fraktionen anreichern, sind auch in zwei Kästen zu finden.

Abbildung 92 illustriert, dass sich die Sulfide gut in das Sulfid-Konzentrat überführen lassen, während die Berge einen Großteil der Matricelemente Ca, K und Si auf sich vereinigen. Für ein gutes Ausbringen des Baryts hingegen muss vermutlich eine weitere Scavenger-Flotation durchgeführt werden. Ein höheres Ausbringen des Baryts ist durch eine Variation der Parameter im Rougher, u.a. Sammler, Trübedichte und Luftzufuhr, zwar möglich, geht aber mit höheren Störstoffgehalten einher, welcher durch die strengen Konzentratanforderungen (siehe Kapitel 9) zunächst vermieden werden soll. Die Elemente Fe (Sulfid/Berge) und Al (Berge/Baryt) zeigen sich jeweils deutlich in zwei Fraktionen. Dies kann beim Eisen durch die Inkorporation in zwei verschiedene Mineralphasen erklärt werden.

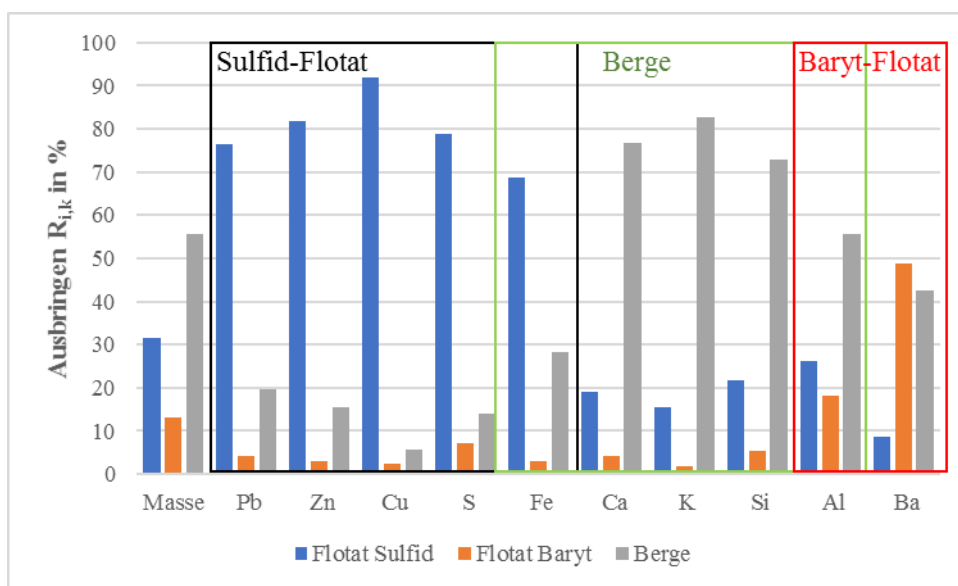


Abbildung 92: Ausbringen bei der verketteten Flotation durch Sulfid- und Baryt-Rougher. Aerophine 3418 A im Scale-Up. 300 + 2*150 g/t Aerophine, 50 + 2* 25 g/t Flotanol C07, pH 7, 300 g/t CuSO₄. Dosierung bei 0,10,20 Minuten in der Sulfid-Flotation, Gesamtdauer 30 Min. 666 g/t Natronwasserglas, 600 g/t Lupromin FP E, 10 g/t Flotanol C07.300 g/l Feststoff, Flotation 15 Min

7.3 Variation der Parameter in den Rougher-Flotationen

Neben den oben beschriebenen Variationen des Sammler- und Schäumereinsatzes wurden viele verschiedene Parameter variiert, um deren Einfluss auf die Flotation zu beleuchten. An dieser Stelle soll auf eine ausführliche Darstellung verzichtet werden, da die meisten Aussagen aus Kapitel 6 bestätigt wurden. In Abbildung 93 f. findet sich eine Auswahl an verschiedenen Ergebnissen der Parametervariation der Sulfid- und Baryt-Rougher-Flotation. Wie die Abbildungen zeigen, kann die Flotation nicht maßgeblich verbessert werden, obgleich durch die Experimente weiteres Optimierungspotential deutlich wird, das aber von der Betrachtung des Gesamtprozesses (inkl. nachgeschalteter Stufen und der Verwendung der Produkte) abhängt. So könnte in der Flotation ein Fokus auf die Maximierung von Ausbringen oder Reinheit bestimmter Elemente/Fractionen abgezielt werden.

Es zeigte sich jedoch vor allem bei der Sulfid- Flotation ein erhöhter Chenmikalienbedarf sowie eine leicht höhere Selektivität.

Bei der Sulfid-Rougher-Flotation konnte dem etwas geringen Zink-Ausbringen in der zweiten Dosierung nicht durch Nachdosierung von CuSO_4 entgegengewirkt werden (siehe Abbildung 93). Untersuchungen zur Reduktion des Sammlers zeigten, dass durch einen höheren Lufteinsatz zwar ähnlich viel sulfidische Mineralphasen ausgetragen werden, jedoch hierdurch auch der Fehlaustrag an Calcium und Silizium zunimmt. Das Drücken der carbonatischen Gangart durch Natronwasserglas lässt sich zwar umsetzen, allerdings sinkt hierdurch auch das Ausbringen von Blei und Zink leicht ab.

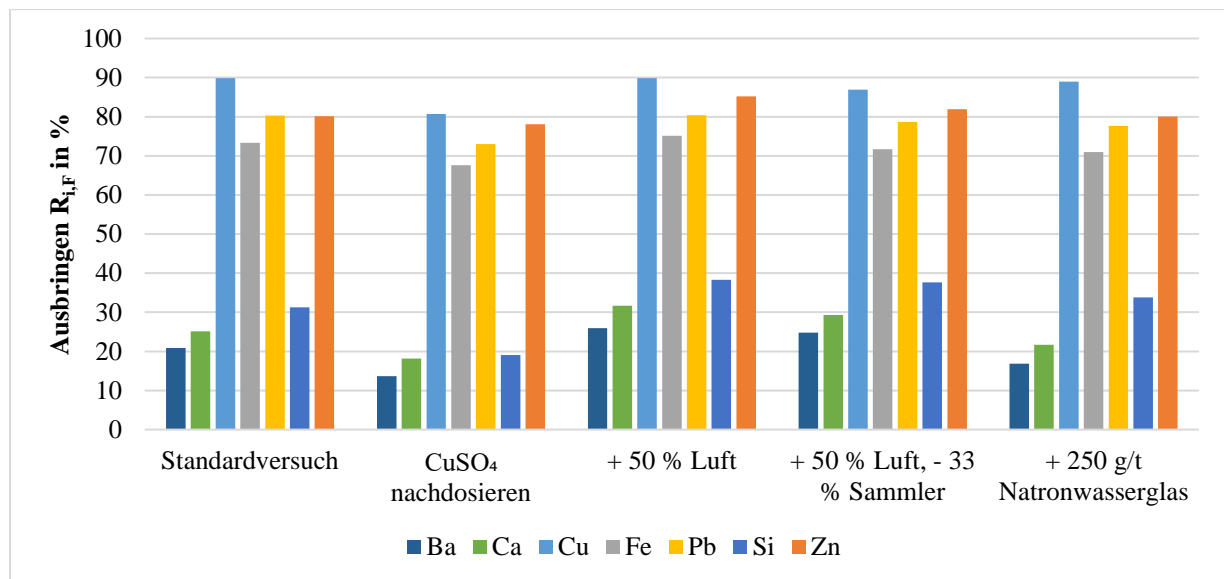


Abbildung 93: Übersicht über das Ausbringen in verschiedenen Sulfid-Rougher-Versuchen im Scale-Up bei pH 7 und 300 g/l Feststoff, 300 g/t CuSO_4 , 300 +150 g/t Aerophine 3418 A, 37,5 + 25 g/t C07 (Standardversuch) sowie nachdosiertem CuSO_4 (150 g/t), mehr Luft, mehr Luft sowie weniger Sammler und Natronwasserglas

Die Überprüfung des Einflusses der Sulfid-Flotation auf die Baryt-Flotation mit Sulfid-Rougher-Berger im Labormaßstab ergab, dass keine größere Anpassung durch die vorherige Sulfid-Flotation nötig ist, auch wenn der relative Austrag an Sulfiden deutlich höher liegt als bei den Laboruntersuchungen ohne vorherige Sulfidflotation (siehe Abbildung 94). Allerdings ist durch den deutlich geringeren Anteil an Sulfiden in dem Ausgangsmaterial für diese Flotation der absolute Austrag deutlich geringer. Überprüft wurde der Wasserwechsel (zum Austragen von Flotationschemikalien aus der Sulfidflotation), der Einsatz von Belebarn sowie Sulfid-Drückern. Wie Abbildung 94 zusammenfasst, zeigt die bisher durchgeführte Baryt-Flotation die besten Versuchsergebnisse. Es fällt auf, dass durch den Einsatz von BaCl_2 das Blei- und Eisenausbringen deutlich ansteigt. Pionera F-250 sowie ein Wasserwechsel drückt sowohl Sulfide als auch Baryt. Ein Wasserwechsel scheint nicht unbedingt nötig zu sein, erhöht jedoch deutlich die Selektivität für Baryt wie auch Pionera F-250. Insgesamt ist das Ausbringen von Baryt deutlich höher als aus dem Bergeteichmaterial direkt (d.h. ohne vorherige Sulfid-Flotation). Dies könnte daran liegen, dass durch die vorherige Flotation noch Chemikalien im Material verbleiben, also Baryt

unselektiv ausgetragen wird, oder der Baryt, welcher in die Sulfid-Fraktion gelangt der Baryt-Flotation z.B. durch Verwachsungen nicht zugänglich ist.

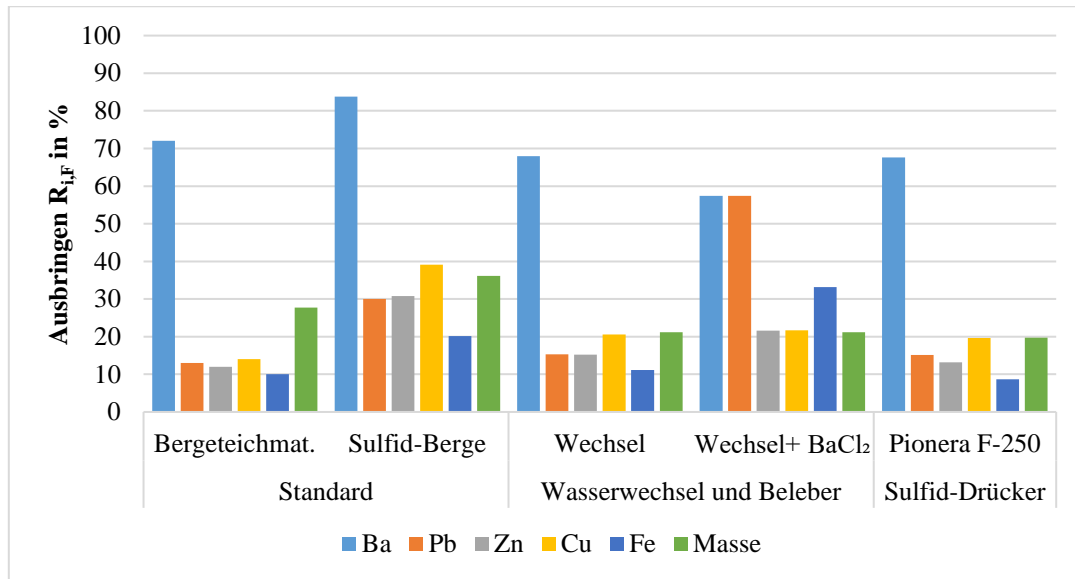


Abbildung 94: Ausbringen des Baryt-Roughers nach der Sulfid-Flotation im Labortest. 1. & 2. 600 g/t Lupromin FP E, , 3. Wasserwechsel + 600 g/t, 4. Wasserwechsel, 600 g/t Lupromin FP E, 1000 g/t BaCl₂, 5. 600 g/t Lupromin FP E, 100 g/t Pionera F-250. Jeweils bei pH 10, 10 g/t Flotanol C07 und 666 g/t Natronwasserglas

Ähnlich der Sulfid-Flotation zeigte auch bei der Baryt-Flotation eine weitere Optimierung der Parameter keine wesentlichen Verbesserungen der Versuchsergebnisse. Eine Erhöhung des Sammlereinsatzes verursachte ab 800 g/t ein leicht niedrigeres Ausbringen, was vermutlich an einer Überdosierung und in der Folge zur Mizellbildung der Sammler-Moleküle führt. Dies zeigte sich auch an einer geringeren Schaumstabilität und vielen kleinen Blasen, was bei den Laboruntersuchungen erst bei deutlich höheren Konzentrationen (nicht in Abschnitt 6.3 dargestellt) beobachtet wurde. Eine Reduktion der Luftzufuhr, um dem unselektiven Austrag von Material durch das starke Schäumen zu Beginn der Flotationszeit entgegenzuwirken, zeigte zwar eine deutliche Reduktion an Fehlausträgen, aber das Baryt-Ausbringen sank ebenfalls um 6 - 12 % Prozentpunkte ab.

Die Untersuchungen legten den Fokus auf einige Tastversuche zur Validierung und Einordnung der gewählten Parameter im Labormaßstab. Da der Fokus dieser Arbeit auf einer Entwicklung des Gesamtprozesses lag, sollten die hier genannten Parameter weiter untersucht und optimiert werden. Prinzipiell konnte jedoch gezeigt werden, dass die im Labor ausgelegte Flotation auf die Technikumszellen übertragbar sind.

7.4 Scavenger- und Cleaner-Untersuchungen

Die Untersuchungen zur Übertragung der im Labor entwickelten Rougher-Flotationen belegen, dass eine Trennung in Sulfide, Baryt und Berge prinzipiell möglich ist (siehe 7.2 und 7.3). Ausbringen und Gehalt liegen in vergleichbaren Dimensionen. Um gute Produkte zu erzielen und das Ausbringen zu

erhöhen, sind allerdings Scavenger- und Cleaner-Flotationsstufen erforderlich. Diese wurden auf Basis der erzeugten Flotationsprodukte mit einzelnen Laborflotationen (1 l) entwickelt. Da die Optimierungen parallel zu der Optimierung der Scale-Up-Flotation erfolgten, weichen die Analyseergebnisse teilweise leicht voneinander ab.

Hinsichtlich der Berge aus der Sulfid-Rougher-Flotation offenbaren die Versuche, dass eine Scavenger-Flotation durch die meisten Variationen nur ein niedriges zusätzliches Ausbringen liefert (siehe Abbildung 95). Während der Versuche äußert sich dies durch eine geringe Schaumentwicklung sowie leere Blasen. Untersuchungsobjekte waren vorrangig eine Nachdosierung von Sammler und Schäumer, der Einfluss der Zeit und der Trübedichte sowie eine Sulfidierung. Letztere wurde durchgeführt, obwohl sie bei den Laboruntersuchungen zu der Rougher-Flotation keine guten Ergebnisse erzielte, da möglicherweise gerade alterierte Sulfidminerale in den Bergen verbleiben. Wie Abbildung 95 entnommen werden kann, erzielt die Scavenger-Flotation durch Aerophine mit einem zusätzlichen Ausbringen von ca. 30 % des verbliebenen Kupfers sowie von 7 - 13 % der weiteren Sulfide keinen großen Effekt. Durch Sulfidierung kann das Ausbringen ebenfalls nur leicht gesteigert werden. Die Erhöhung der Feststoffkonzentration in der Trübe auf 500 g/l erzeugt ein deutlich höheres Ausbringen bei gleichzeitig hohen Verlusten an Baryt. Auf der anderen Seite wird der Gehalt an Sulfiden bzw. den korrelierten Elementen weiter reduziert. Der Bleigehalt in den Bergen konnte in den Versuchen z.B. auf 0,3 % abgesenkt werden, was für die weitere Verarbeitung der Berge unter Umständen von Bedeutung sein könnte, da Blei einen potenziellen Schadstoff darstellt (siehe Kapitel 9 und 10).

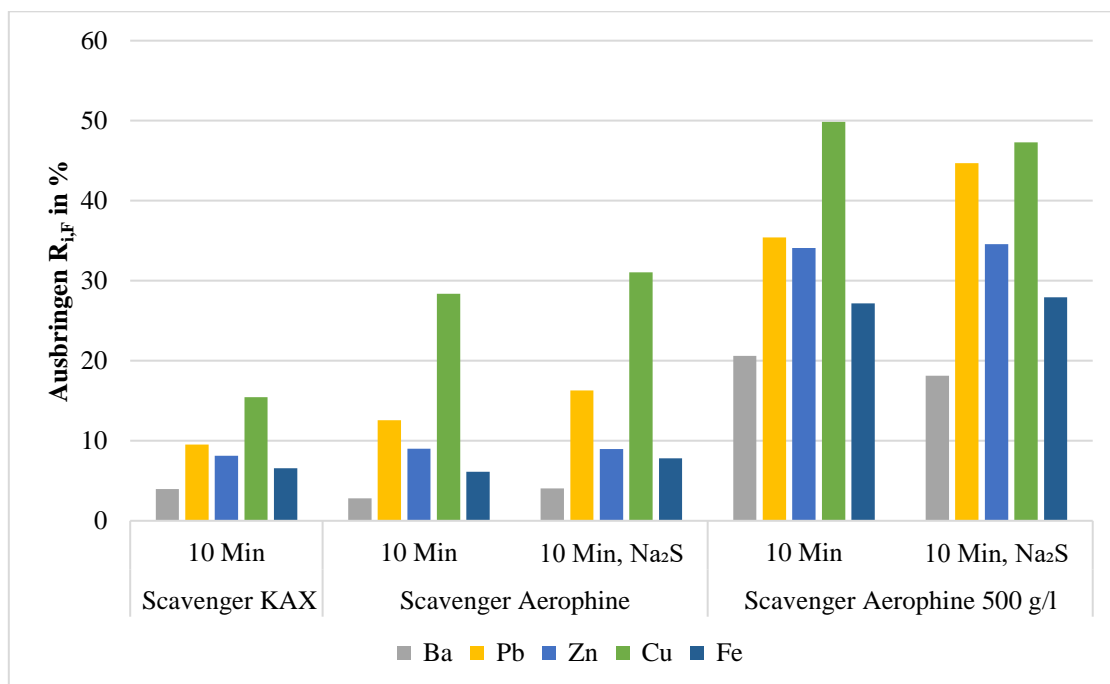


Abbildung 95: Übersicht über das Ausbringen in verschiedenen Sulfid-Scavenger-Versuchen. Sulfid Scavenger KAX 10 Min, 2*200 g/t KAX, 200 g/t CuSO₄, 2*30 g/t Flotanol C07, pH 10, 300 g/l Feststoff. Sulfid Scavenger Aerophine, 10 Min, 2*75 g/t Aerophine 3418 A, 200 g/t CuSO₄, 2*20 g/t Flotanol C07, pH 7. 500 g/t Na₂S bei Sulfidierung

Bei allen Sulfid-Cleaner-Versuchen sind eine starke Schaumentwicklung sowie niedrige Selektivität in den ersten Minuten der Flotation zu beobachten. Es wurden daher verschiedene Versuche ohne bzw. mit weniger Sammler/Schäumer, Entschäumer sowie Natronwasserglas zum Unterdrücken des Mitreißens vom Material sowie Dispergieren und mit einem niedrigeren Feststoffgehalt für eine höhere Reinheit des Produkts durchgeführt. Ebenso wurde CuSO_4 eingesetzt, für welches ein schaumdestabilisierendes Verhalten sowie eine Aktivierung des Zinks vermutet wird.

In Abbildung 96 zeigt sich, dass ein bedeutender Anteil der Sulfide (und auch des Baryts, stellvertretend für den unselektiven Austrag) ohne den Zusatz von weiteren Chemikalien in das Flotat gelangt. Gerade bei längeren Flotationsdauern und dem Zusatz von Sammlern empfiehlt sich die Einstellung von niedrigeren Feststoffgehalten, damit die Flotation nicht unselektiv wird.

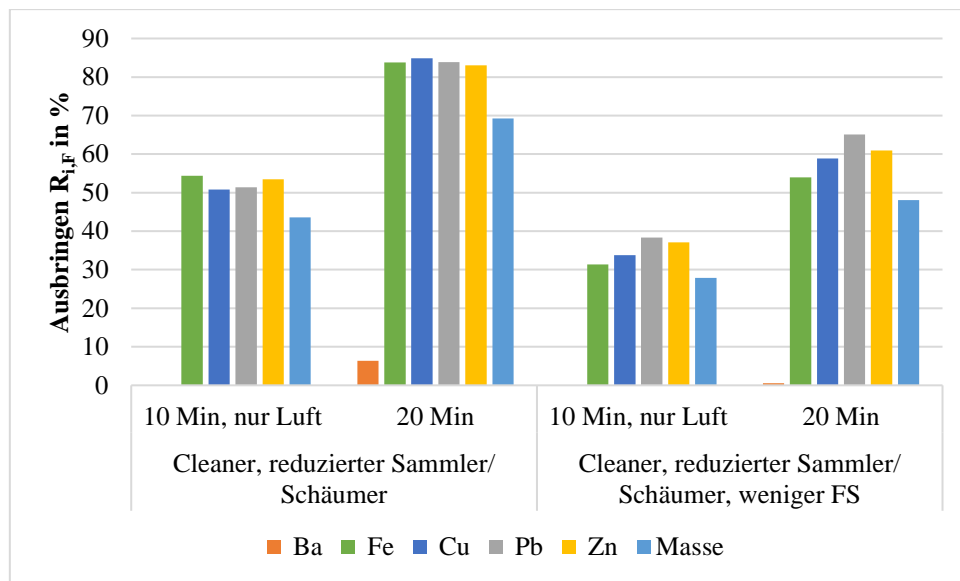


Abbildung 96: Ausbringen in der Sulfid-Cleaner-Flotation. 300 g/l FS: 0 - 10 min ohne Sammler/Schäumer, 15-20 min, 20 g/t C07, 75 g/t Aerophine. 200 g/l FS: 10-15 min, 20 g/t C07; 75 g/t Aerophine. Beides pH 7

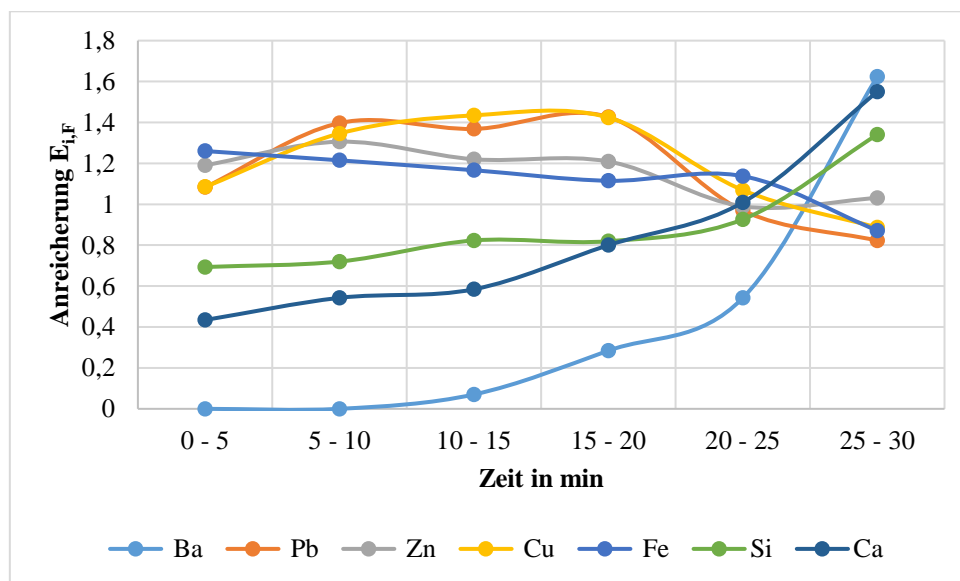


Abbildung 97: Anreicherung in der Sulfid-Cleaner-Flotation. 0 - 10 min ohne Sammler/Schäumer, 10-15 min mit 20 g/t C07; 15-20 min mit 20 g/t C07, 75 g/t Aerophine. 300 g/l Feststoff. pH 7

Abbildung 97 belegt, dass die Anreicherung der einzelnen Elemente nach 15 Minuten (erstmalige Sammlerdosierung durch abnehmendes Ausbringen nach 20 Minuten) deutlich abnimmt und verstärkt Fehlaustrag auftritt. Insgesamt ist die Reinigungswirkung mit einer Anreicherung von 1,1 - 1,4 relativ niedrig, was aber auch an dem bereits sehr hohen Anteil an Pyrit von ca. 65 % nach der Sulfid-Flotation liegt. Der Baryt kann nahezu komplett in der Cleaner-Flotation entfernt werden. Weitere Versuche zeigten, dass ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden können, wenn in der Cleaner-Flotation erst nach 10 Minuten Schäumer und Sammler eingebracht wird.

Beim Baryt-Cleaner nach der Baryt-Rougher-Flotation kann ähnlich dem Sulfid-Cleaner ein starker Austrag zu Beginn der Flotation (70 - 80 % des Baryts in den ersten 2 Minuten bei 300 g/l) ohne weitere Chemikaliendosierung festgestellt werden, was wieder auf eine mögliche Überdosierung hinweist. Es kann nur eine sehr geringe Anreicherung des Baryts erreicht werden (1,2-1,4), was sich jedoch aus dem bereits hohen Gehalt von über 70 % im Baryt-Rougher-Flotat ergibt. Dieser hohe Gehalt führt auch durch Mitreißen zu einem vergleichsweise hohen Fehlaustrag, sodass relativ milde Flotationsbedingungen gewählt werden müssen.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass eine Erhöhung des pH-Werts auf 11 die Selektivität steigert. Weitere Maßnahmen zur Erhöhung der Selektivität wie das Verbessern des Aufschlusses (Nachmahlen), das Drücken von Sulfiden (Gelbdextrin und Pionera F-250) brachten keine wesentlichen Verbesserungen, wie Abbildung 98 deutlich macht.

Durch das beschriebene niedrige Ausbringen in dem Baryt-Rougher scheint die Implementierung eines Baryt-Scavengers notwendig zu sein, um ein gutes Ausbringen zu ermöglichen. Durch die Nachflotation bei den gleichen Parametern sowie bei erhöhtem Feststoffgehalt konnte gezeigt werden, dass mit 60 - 70 % des Bariums ein Großteil des verbliebenen Baryts in ein zweites, etwas weniger reines Baryt-Flotat übertragen werden kann. Dies ist in Abbildung 99 dargestellt.

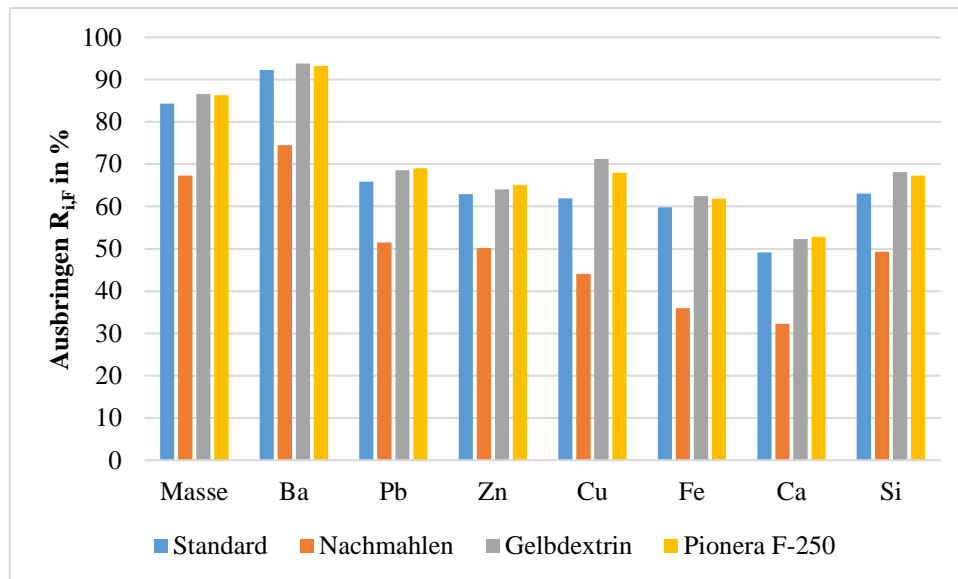


Abbildung 98: Maßnahmen zur Erhöhung der Reinheit in der Baryt-Cleaner-Flotation. 1. 10 g/l Flotanol, pH 11, 150 g/l FS, 5 min flotieren. 2. 10 g/l Flotanol, pH 11, 150 g/l FS, 5 min flotieren, 10 min Stabmühle. 3. 10 g/l Flotanol, pH 11, 150 g/l FS, 5 min flotieren, 200 g/t Gelbdextrin. 4. 10 g/l Flotanol, pH 11, 150 g/l FS, 100 g/t Pionera F-200

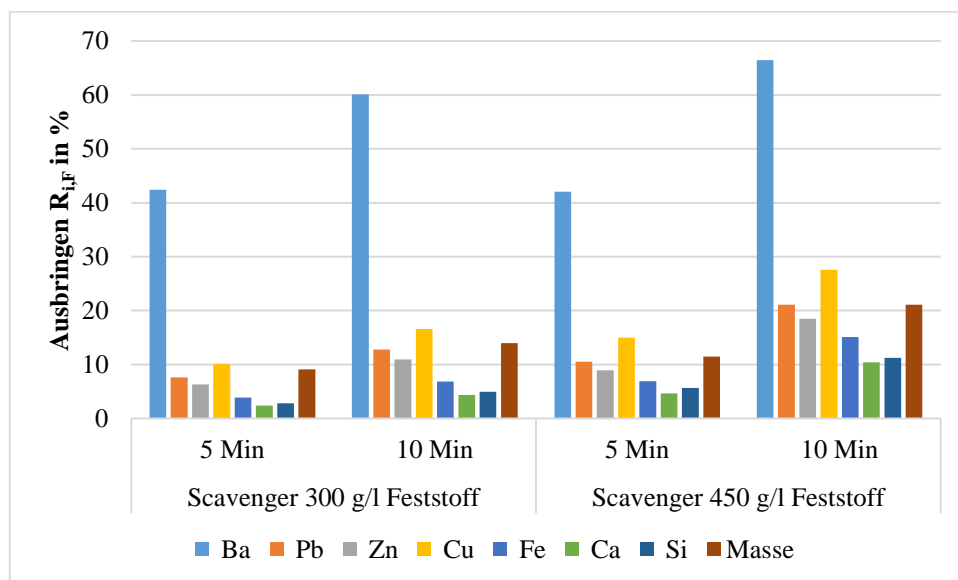


Abbildung 99: Ausbringen in der Baryt-Scavenger-Flotation. 1. pH 9, 300 g/l Feststoff 2*200 g/t Lupromin FP E, 2*5 g/t Flotanol C07. 2. pH 9, 450 g/l Feststoff 2*200 g/t Lupromin FP E, 2*5 g/t Flotanol C07

7.5 Kombination der Flotationen und ausführliche chemische Charakterisierung

Abbildung 100 fasst das gesamte Flotationssystem zusammen. Eingezeichnet sind die Materialflüsse, die bereits umgesetzt worden sind (schwarze Linien) ebenso wie jene, die nicht untersucht werden konnten (grau). Hierfür müsste der Prozess in einer Verschaltung mit umlaufenden Lasten umgesetzt werden, um die tatsächlich resultierenden Massenverteilungen und Produkte zu erfassen.

Die Sulfide sowie korrelierten Wert- und Schadstoffe lassen sich zum größten Teil in das Sulfid-Cleaner-Konzentrat übertragen. Das geringe Ausbringen des Eisens lässt sich durch die Korrelation des

Eisens mit Pyrit als auch dem Mischcarbonat und-silikat (siehe 3.4) erklären. Beim Baryt kann durch Rougher und Cleaner ein gutes Baryt-Konzentrat erreicht werden, dass jedoch nur 45 - 60 % des Baryts auf sich vereint. Bei einigen, hier nicht gezeigten Versuchen mit erhöhten Feststoffgehalt und Sammlereinsatz zeigte sich ein höheres Baryt-Ausbringen im Rougher bei niedrigerem Baryt-Gehalt. Aufgrund der hohen Reinheitsanforderungen wird aber die abgebildete Verschaltung gewählt. Daher wurde eine weitere Baryt-Scavenger-Flotation durchgeführt. Die resultierenden Berge weisen einen deutlich reduzierten Sulfid-, Schadstoff- und Wertstoffgehalt auf und wurden hinsichtlich ihrer Masse halbiert. Im Folgenden soll näher auf die Zusammensetzung der Flotate anhand eines ausführlich analysierten Probedurchgangs eingegangen werden. Tabelle 32 gibt die bei der Flotation genutzten Parameter an, die Grunddaten finden sich in Tabelle A 42ff.

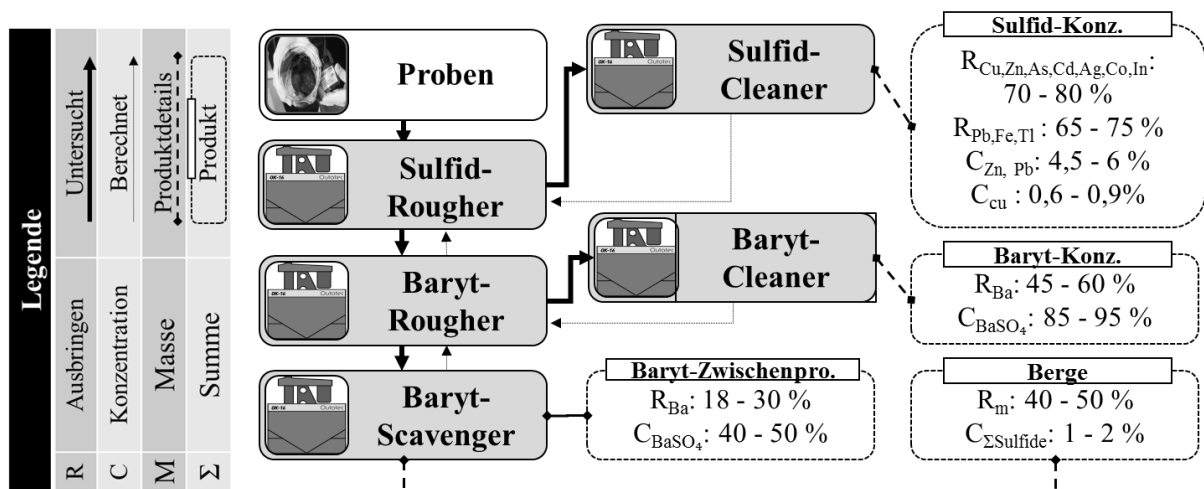


Abbildung 100: Entwickeltes Gesamtflotationssystem (Batch, ohne Rückführung)

Tabelle 32: Parameter der Flotationsverschaltung im Scale-Up

Stufe	Parameter
Sulfid-Rougher	10 Minuten: 300 g/t CuSO ₄ , 300 g/t Aerophine, 50 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff. Danach zweimal 150 g/t Aerophine + 25 g/t Flotanol C07, jeweils 10 Min. pH 7.
Sulfid-Cleaner	10 min Flotation ohne Chemikalien, pH 7. Danach 10 min 20 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff
Baryt-Rougher	20 min konditionieren, 600 g/t Lupromin FP E, 666 g/t Natronwasserglas, pH 10
Baryt-Cleaner	300 g/l Feststoff, 5 Minuten nur Luft, danach 5 g/t Flotanol C07
Baryt-Scavenger	pH 9, 450 g/l Feststoff 3*200 g/t Lupromin FP E, 3*5 g/t Flotanol C07

Das Sulfid-Konzentrat besteht zum größten Teil aus Pyrit sowie Galenit und Sphalerit. Die Sulfid-Cleaner-Berge ähneln stark der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, sodass vermutlich vorrangig mitgerissenes, unselektiv ausgetragenes Material aus dem Rougher-Flotat entfernt wurde. Das Baryt-Cleaner-Flotat besteht nahezu komplett aus Baryt. Die Hauptverunreinigungen in Cleaner-Flotat und Bergen können der Matrix zugeordnet werden. Baryt-Cleaner-Berge sowie Baryt- Scavenger-Flotat

haben einen gegenüber dem Ausgangsmaterial deutlich erhöhten Anteil an Baryt und sollten in den Baryt-Rougher zurückgeführt werden. Die Berge des Gesamtprozesses bestehen nahezu komplett aus Mineralphasen des Wissenbacher Schiefers, Mischcarbonat und Baryt. Eine Zusammenfassung findet sich in Abbildung 101.

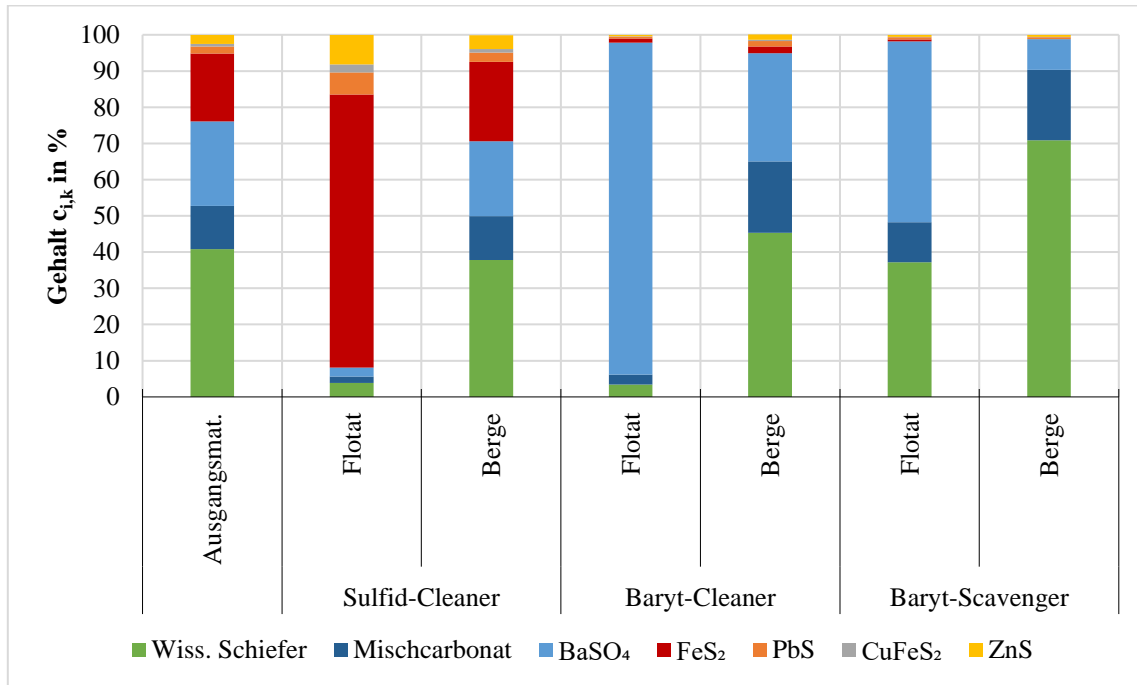


Abbildung 101: Gehalt der Flotationsprodukte aus der Gesamtflotation, Mineralphasen (Batch, ohne Rückführung).
Berechnete Zusammensetzung (siehe 3.4)

Abbildung 102 illustriert, wie sich die verschiedenen Mineralphasen über die einzelnen Flotationsprodukte verteilen. Es wird deutlich, dass hinsichtlich der potenziellen (Schad- und) Wertstoffe nur geringe Verluste in die Berge konstatiert werden müssen. Jedoch wird gerade im Fall des Barytes ein großer Teil des Baryts in das Flotat des Baryt-Scavenger und damit ein Zwischenprodukt übertragen.

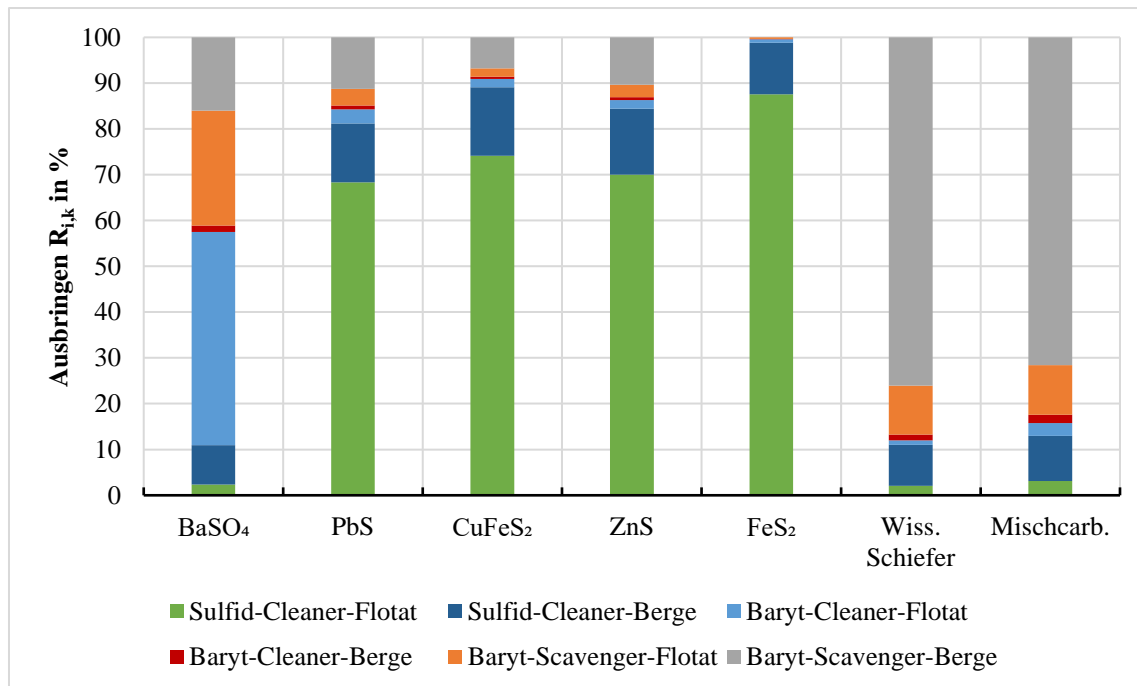


Abbildung 102: Ausbringen der einzelnen Mineralphasen in der Gesamtflotation (Batch, ohne Rückführung). Berechnete Zusammensetzung (siehe 3.4)

Da in den Gehalts-Darstellungen oben aufgrund ihres niedrigen Anteils die BMS und Spurenelemente untergehen, stellt Abbildung 103 zunächst den Gehalt von den BMS in den verschiedenen Flotationsprodukten dar. In dem Sulfid-Cleaner-Flotat konnte durch Flotation der Gehalt von Kupfer auf ca. 0,75 % und von Blei sowie Zink auf ca. 5 % gesteigert werden. Abbildung 104 zeigt weiterhin das genaue Ausbringen der Elemente Ba, Cu, Fe, Pb und Zn in die anvisierten Flotationsprodukte.

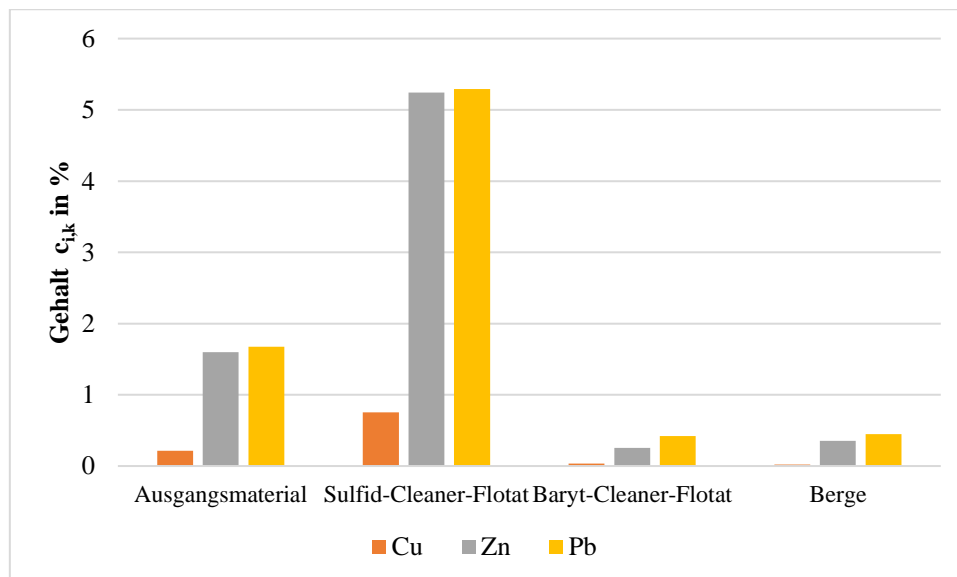


Abbildung 103: Gehalt BMS in den Flotationsprodukten

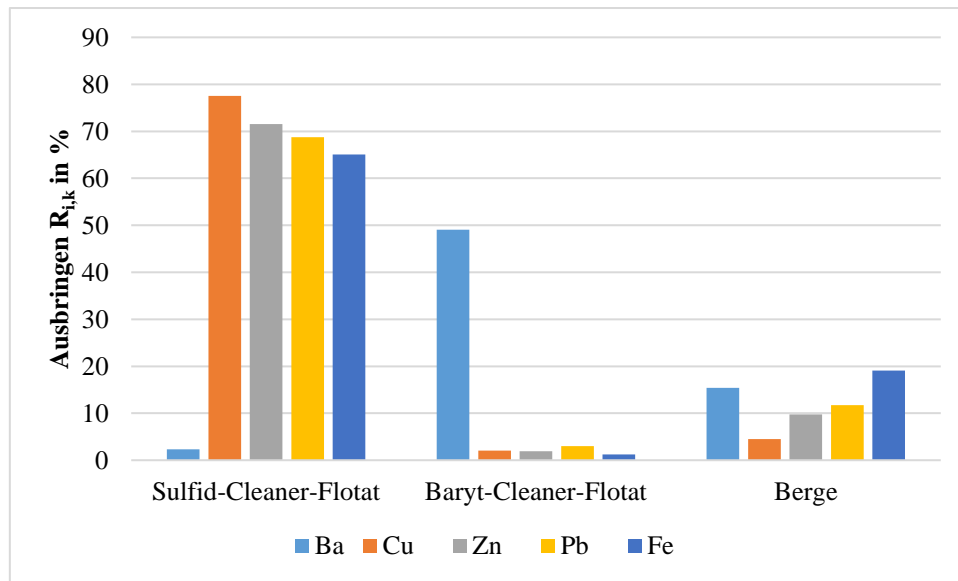


Abbildung 104: Ausbringen zentraler Elemente/Minerale

Abbildung 105 ff. stellen den Gehalt sowie das Ausbringen verschiedener potenzieller Wert- und Schadstoffe in dem Bergeteichmaterial sowie in ausgewählten Flotationsprodukten dar. Besonders hervorstechen tun mit 500 ppm Cobalt (wirtschaftskritisches Metall) und 2000 ppm Arsen (potenzieller Schadstoff). Das Ausbringen in das Sulfid-Cleaner-Flotat liegt bei den betrachteten Elementen außer bei Gallium und Indium bei ca. 60 - 75 %.

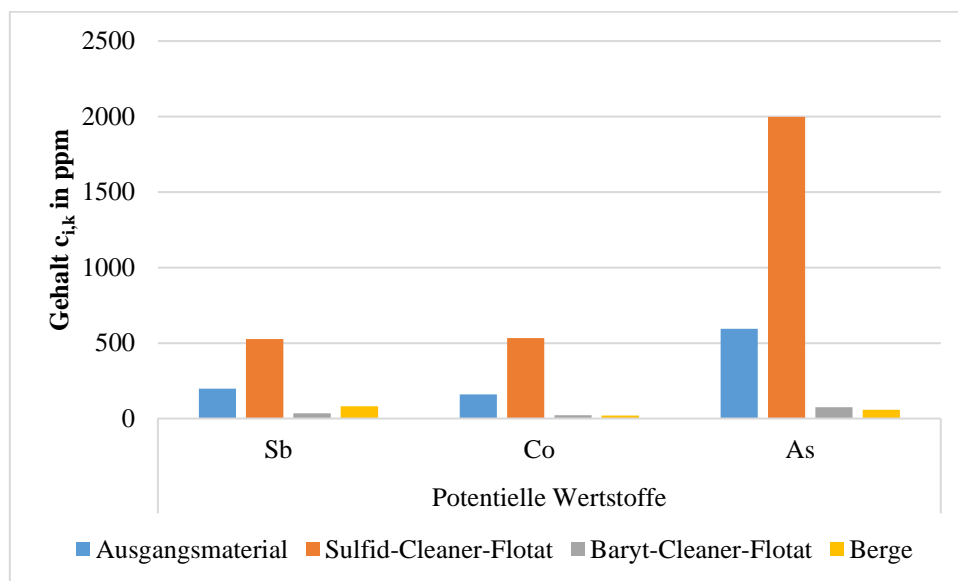


Abbildung 105: Gehalt potenzieller Wert- und Schadstoffe im Sulfid-Cleaner-Flotat, maximaler Gehalt 500 - 2000 ppm

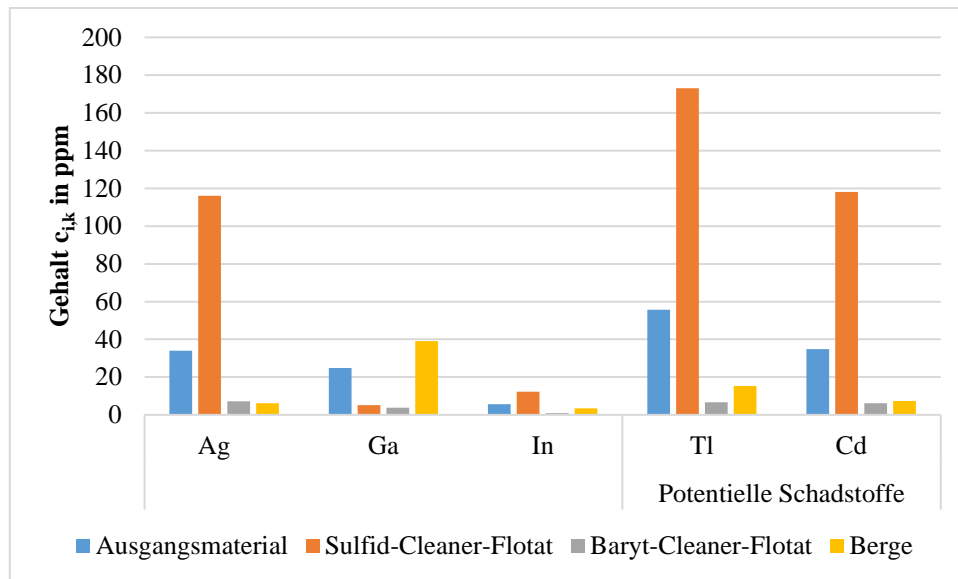


Abbildung 106: Gehalt potenzieller Wert- und Schadstoffe im Sulfid-Cleaner-Flotat, maximaler Gehalt 30 - 200 ppm

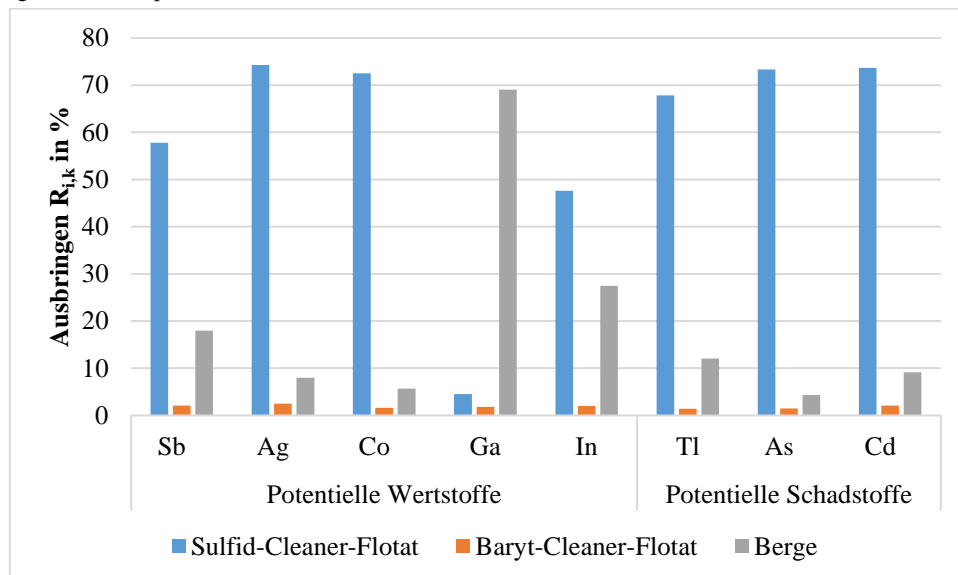


Abbildung 107: Ausbringen der potenziellen Wert- und Schadstoffe im Sulfid-Cleaner-Flotat (Spurenelemente)

Es zeigt sich, dass trotz der Aufkonzentrierung der Gehalt der Zielstoffe abgesehen von den Hauptelementen Pb, Zn und Cu auch nach der Sulfid-Cleaner-Flotation weiterhin relativ niedrig sind. Hinsichtlich der wirtschaftsstrategischen Rohstoffe ist (natürlich nach Baryt) der Gehalt von Cobalt am höchsten. Die Verteilung über die verschiedenen Produkte entspricht den Erwartungen aus der Phasenverteilung sowie Phasenkorrelation. Bis auf Gallium sind alle Elemente klar mit der sulfidischen Phase korreliert und finden sich auch in dieser Flotationsfraktion. Allein Indium wird zu einem unvermutet großen Teil in die Berge ausgetragen. Es zeigte sich bereits in der Korrelationserfassung der Elemente zu den einzelnen Mineralphasen und untereinander (Tabelle 8), dass Indium nicht so stark mit der sulfidischen Phase korreliert ist, wie etwa Thallium oder Cobalt. Möglicherweise wird Indium auch in anderen Verbindungen eingebaut, welche vermehrt in die Berge gelangen. Gold konnte in keiner Messung festgestellt werden (Untersuchungen mit einer Nachweisgrenze von 1 ppm).

Abbildung 108 zeigt die resultierenden getrockneten Feststoffe des entwickelten Flotationsprozesses. Wie deutlich wird und zu erwarten war, zeigen die Sulfid-Flotate eine deutlich dunklere und die Baryt-Flotate eine deutlich hellere Farbe, obgleich alle Proben weiterhin als grau sind. Gerade der Vergleich von dunklem Sulfid-Cleaner-Flotat oben rechts, durch den enthaltenen Sphalerit nun mit einem leichten Braunstich, mit dem darunter abgebildeten hellgrauen Baryt-Cleaner-Flotat zeigt den Farbunterschied sehr deutlich.

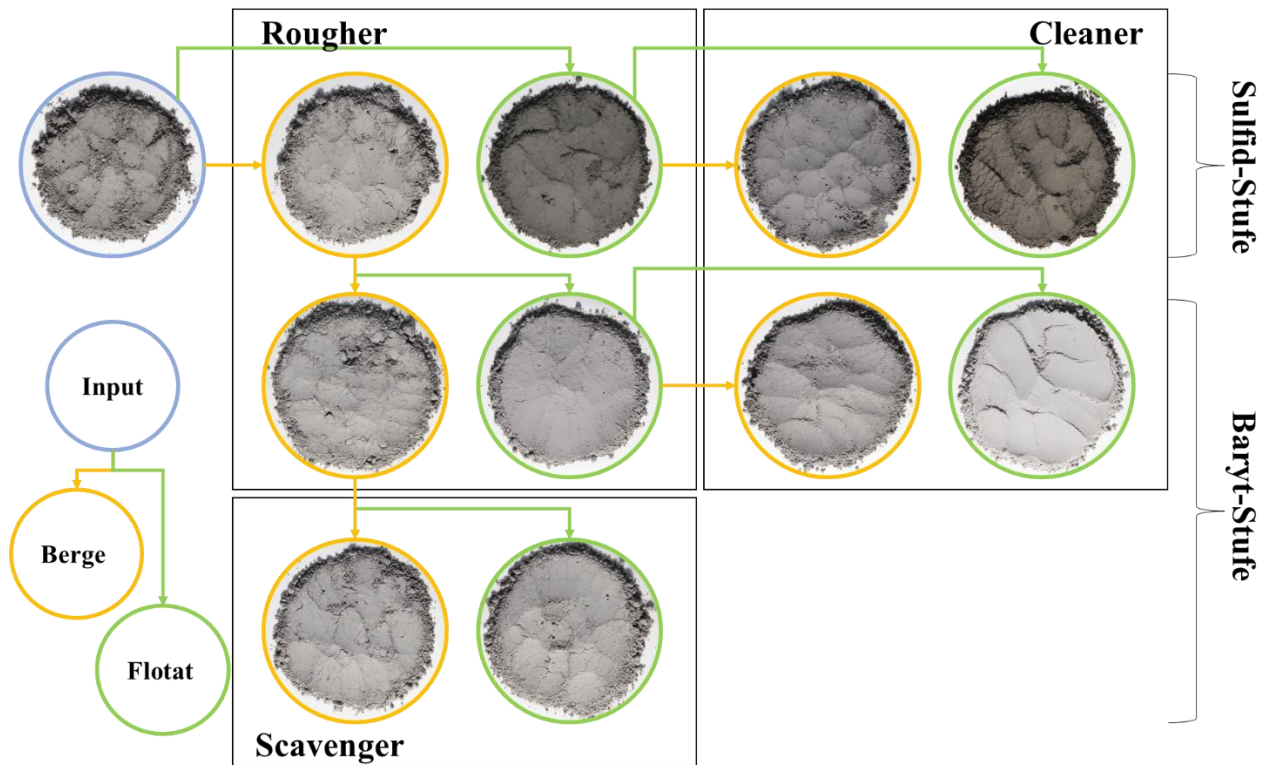


Abbildung 108: Übersicht über die verschiedenen getrockneten Feststoffe

7.6 Zwischenprodukte und Abschätzung einer Kreislaufführung

Wie in dem vorherigen Kapitel erwähnt, müssten in einer tatsächlich umgesetzten Flotation einige der Materialströme zurückgeführt und erneut flotiert werden (z.B. Cleaner-Berge), was sich im Labor nur aufwendig mit Lock-Cycle-Tests und kontinuierlichen, verschalteten Versuchsaufbauten darstellen lässt. Eine grobe Einschätzung der sich einstellenden Gleichgewichte und Produkte kann jedoch auch über eine Verrechnung erfolgen. Diese Berechnung ist sinnvoll, weil nach der bisherigen Auslegung ohne eine Zwischenproduktrückführung ca. 25 % der Gesamtmasse sowie des Baryts und 15 - 18 % der BMS in Zwischenprodukte gelangen und somit nicht für den Gesamtprozess (Outputströme) bilanziert werden können.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass diese Art der Abschätzung mit vielen Unsicherheiten verknüpft ist und auf stark vereinfachten Annahmen beruht. So wird davon ausgegangen, dass die Verteilungskoeffizienten in den einzelnen Flotationen (experimentell erhoben) sich nicht verändern, wenn sie mit den Zwischenprodukten beschickt werden (vereinfachte Annahme zur Kalkulation). Dies

wird bei einem Teil der des Materials zutreffen, jedoch unterschlägt diese Annahme komplexe Ursachen für einen Fehlaustrag oder -rückhalt wie etwa Materialverwachsungen, ein schlechter Materialaufschluss, Korngrößeneffekte oder Oberflächenveränderungen. In den Aufbereitungsschaltungen am Rammelsberg waren zur Lösung solcher Problemstellungen Zwischenmahlungen der Mittelfractionen implementiert worden, die prinzipiell auch hier vorgesehen werden könnten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aufbauend auf den oben genannte Verschaltung (siehe Abbildung 100 und Tabelle 32) die zurückzuführenden Materialströme Sulfid-Cleaner-Berge, Baryt-Cleaner-Berge und Baryt-Scavenger-Flotat gemäß den für die Masse und jeweiligen Elementen festgestellten Verteilungskoeffizienten auf die Flotationsprodukte verteilt (siehe Tabelle A 40f.). Hierbei wird rechnerisch z.B. die Fraktion der Sulfid-Cleaner-Berge zurück in den Baryt-Rougher überführt und mit den erhobenen Verteilungskoeffizienten der Sulfid-Rougher-Flotation eine erneute Aufteilung in Sulfid-Flotat und Berge erzielt. Die Berechnungen wurden mit Microsoft Excel durchgeführt. Nach sechs iterativen Berechnungen bleibt in den genannten Fraktionen eine Restmasse von unter 0,1 % der Gesamtaufgabe.

Durch eine Verrechnung der genannten Materialströme erhöht sich der Austrag der Sulfide, des Baryts und der Matrixphasen in die jeweiligen Produkte stark wie Abbildung 109 ff. (vgl. mit Abbildung 104 ff.) zeigen. So wurde beispielsweise das Ausbringen von Kupfer im Sulfid-Cleaner von 78 auf 90 % und das von Zink auf 72 auf 83 % erhöht.

Obwohl das tatsächliche Ausbringen nur durch experimentelle Daten sicher bestimmt werden kann, zeigen die Daten doch, dass sich durch die Verschaltung die Flotationsergebnisse noch einmal deutlich verbessern dürften. Zwar lässt sich auch der Elementgehalt der einzelnen Flotationsprodukte approximieren, jedoch ist es durch die Verkettung mehrerer berechneter Größen mit sehr großen Unsicherheiten verknüpft und soll daher nicht weiter aufgegriffen werden.

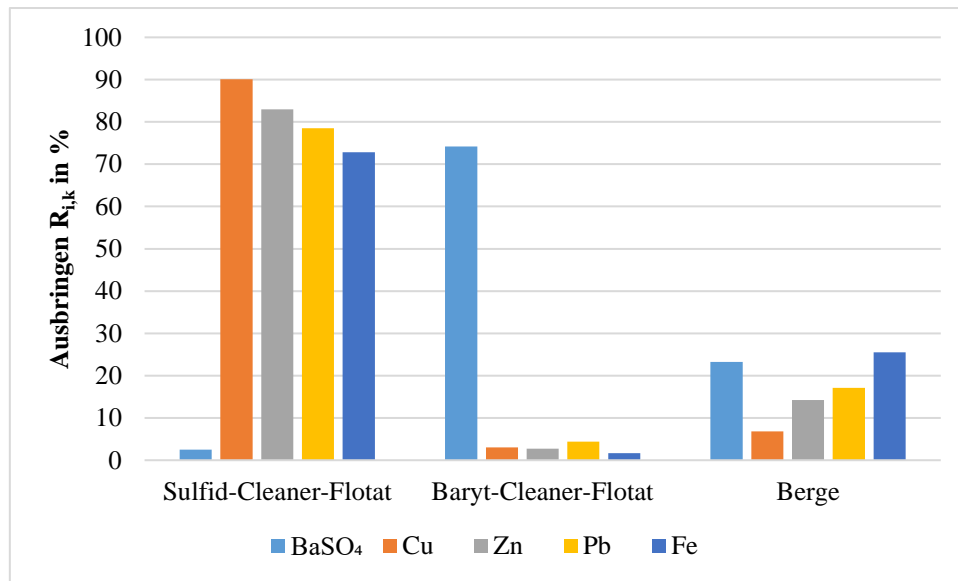


Abbildung 109: Ausbringen zentraler Elemente/Minerale mit berechneter Rückführung

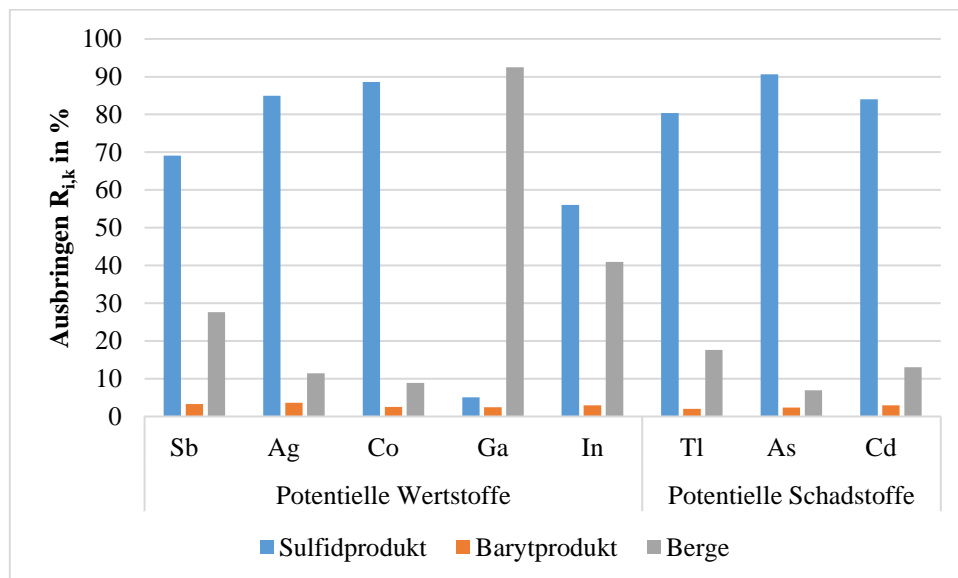


Abbildung 110: Ausbringen verschiedener potenzieller Wert- und Schadstoffe mit berechneter Rückführung

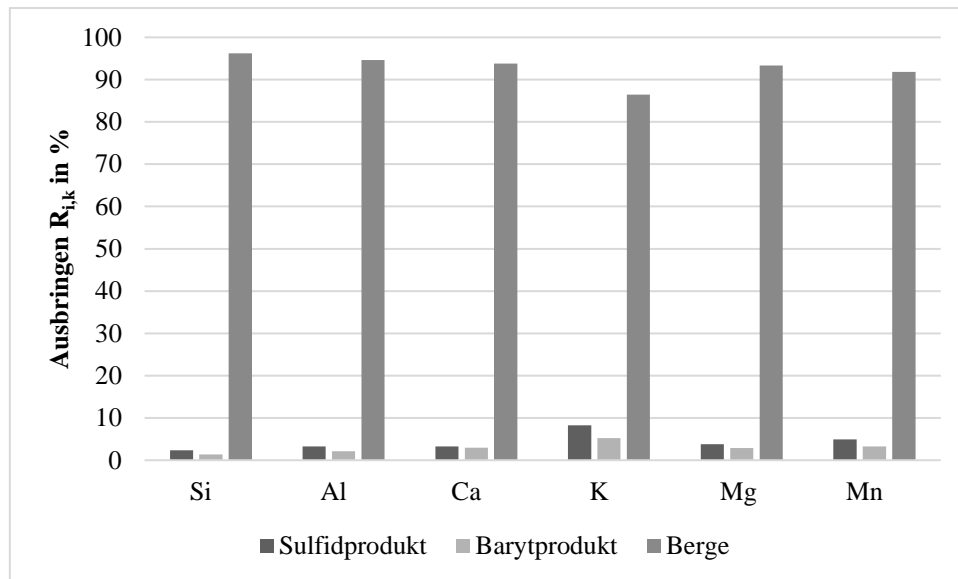


Abbildung 111: Ausbringen der Matrixelemente mit berechneter Rückführung

7.7 Mikrosondenuntersuchungen

Die Mikrosondenuntersuchungen der Flotationsprodukte illustrieren die prinzipielle Durchführbarkeit der flotativen Trennung und teilweise die Gründe für den Fehlaustrag. In dem Sulfidflotat finden sich neben verwachsenen Partikeln auch einige Verunreinigungen, die vermutlich mitgerissen wurden. Der Großteil der Partikel ist relativ klein, wobei gerade Pyrit auch in größeren monolithischen Partikeln vorliegen kann (siehe Abbildung 112).

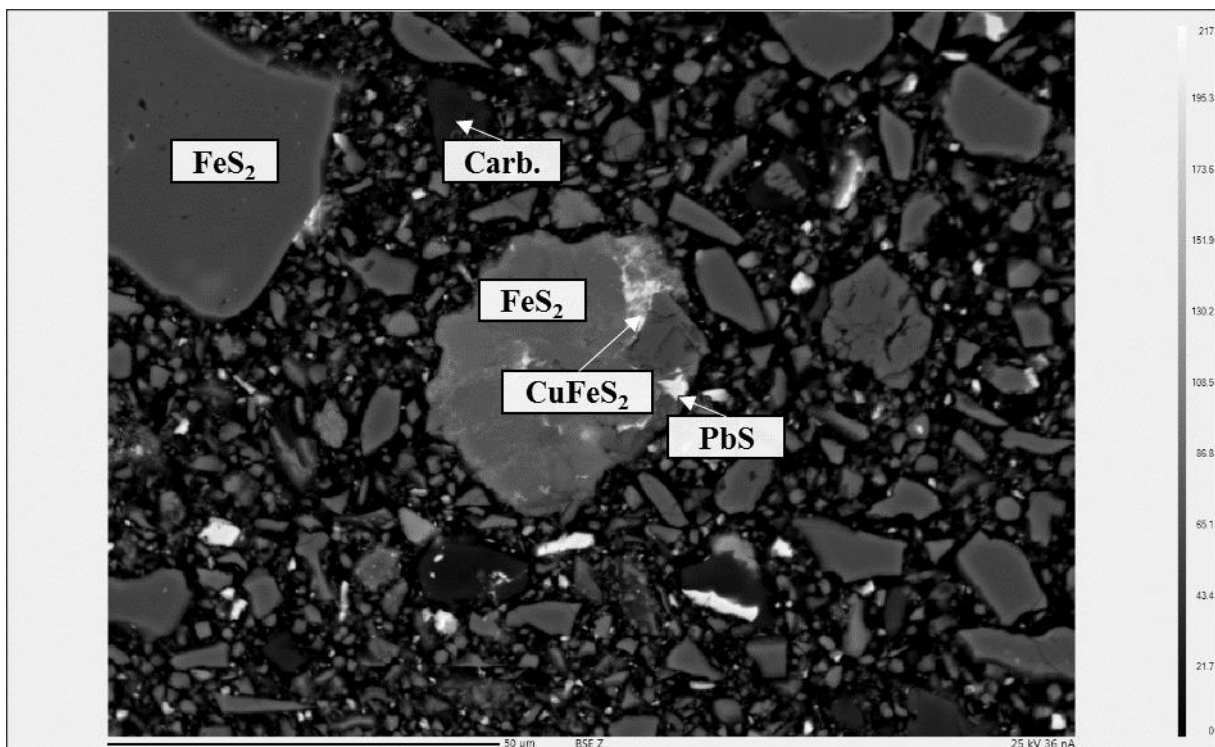


Abbildung 112: BSE-Aufnahme des Sulfid-Konzentrats aus der verschalteten Flotation. Maßstab unten links 50 µm

Das Baryt-Flotat (siehe Abbildung 113 f.) enthält, wie nach anfänglichen Untersuchungen vermutet, deutlich mehr große Partikel. Die Hauptverunreinigungen sind Matrixphasenminerale, die teils in Verwachsungen, teils in Einzelkörnern gefunden werden. Im Gegensatz zur Sulfid-Flotation kann angenommen werden, dass einzelne Minerale der Matrix ebenfalls durch den Sammler hydrophobiert werden. Sulfide finden sich hauptsächlich in feinsten Partikeln und Verwachsungen.

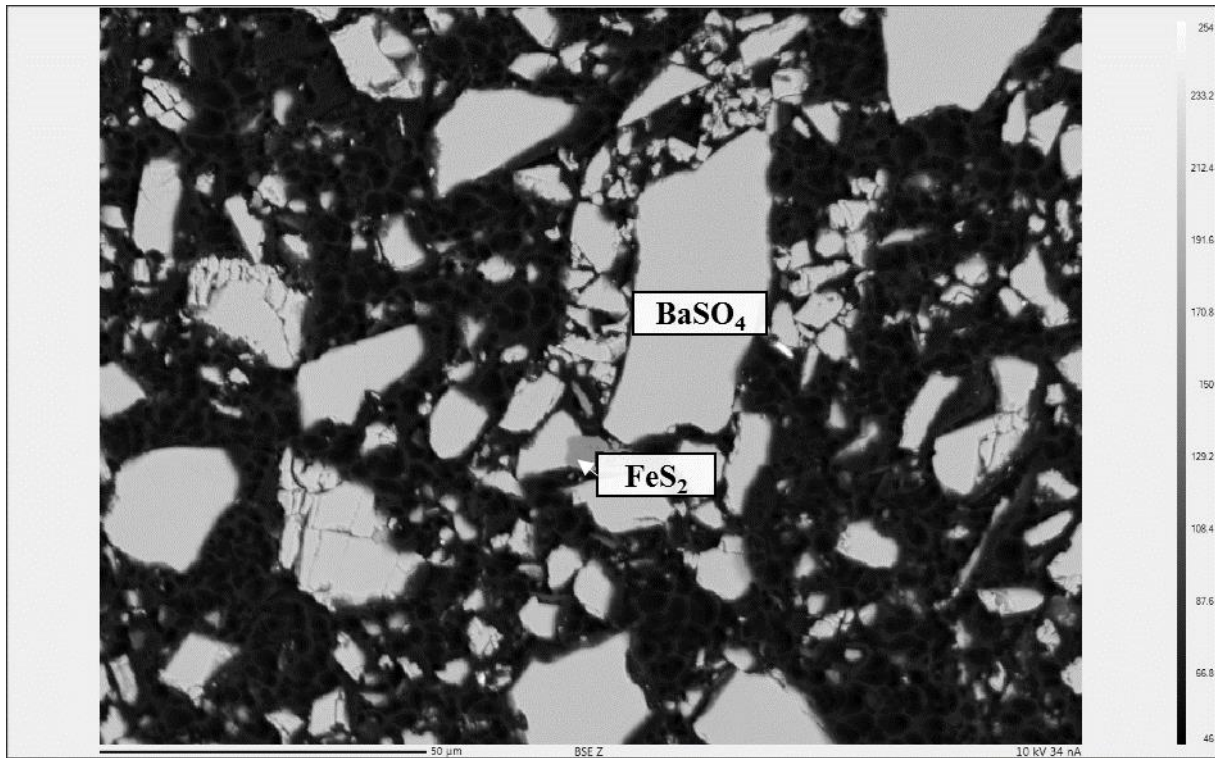


Abbildung 113: BSE-Aufnahme des Baryt-Konzentrats aus der verschalteten Flotation. Maßstab unten links 50 µm

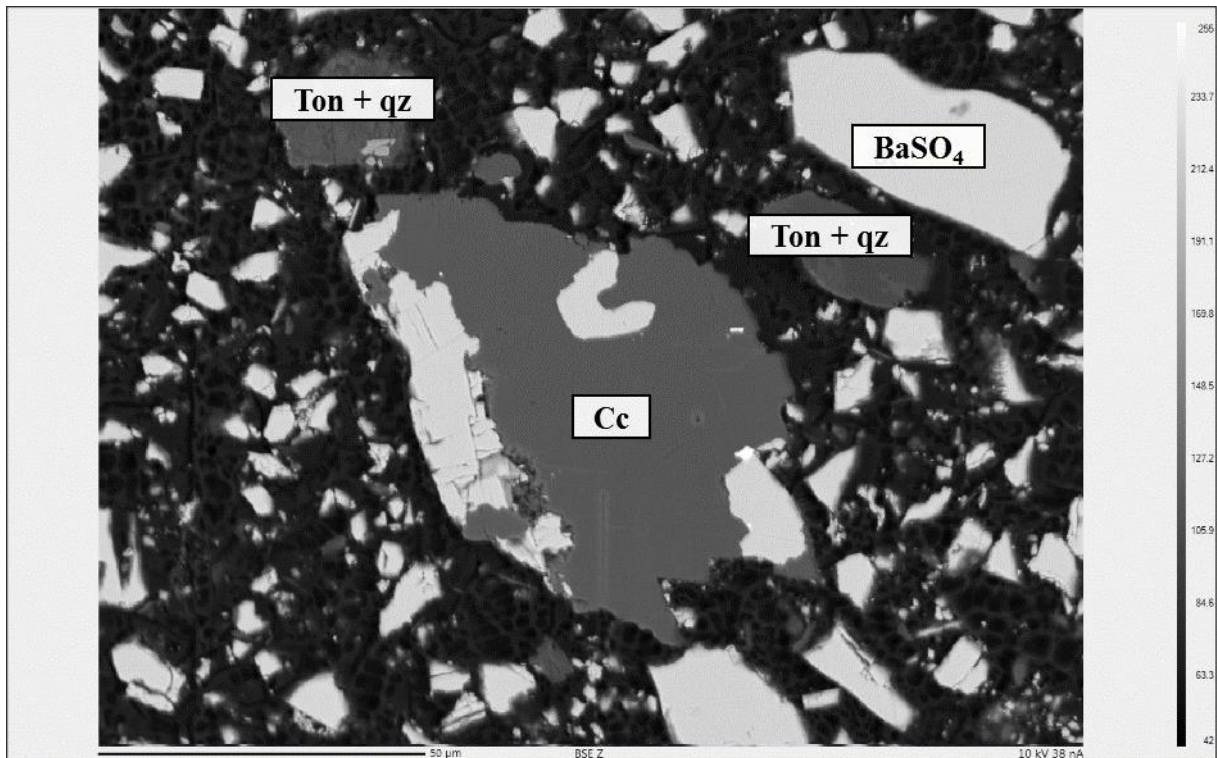


Abbildung 114: BSE-Aufnahme des Baryt-Konzentrats aus der verschalteten Flotation. Maßstab unten links 50 µm

Die Mikrosondenanalysen der Baryt-Cleaner-Berge (Abbildung 115) zeigen deutlich die Wichtigkeit der Cleaner-Stufen. In diesen sammeln sich viele, vorrangig kleine mitgerissene Sulfid- und Matrixminerale.

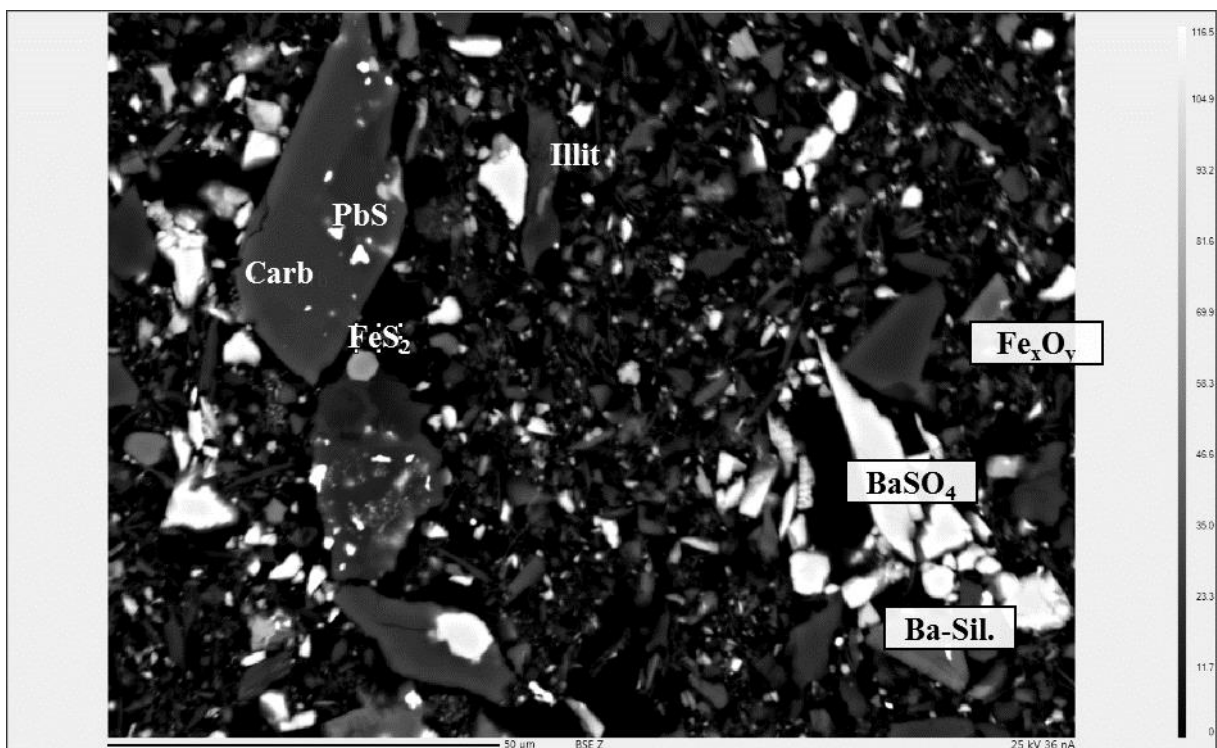


Abbildung 115: BSE-Aufnahme der Baryt-Cleaner-Berge aus der verschalteten Flotation. Maßstab unten links 50 µm

Bei den Baryt-Scavenger-Berge (Abbildung 116 f.) lassen sich verbliebene Sulfide und Baryt vorrangig in feinsten Partikeln und Verwachsungen verorten. Die verwachsenen Minerale könnten nur nach einem weiteren Aufschluss abgetrennt werden. Ein Teil der Sulfidpartikel könnten ggf. durch längere Flotationszeiten in den vorherigen Stufen ausgetragen werden.

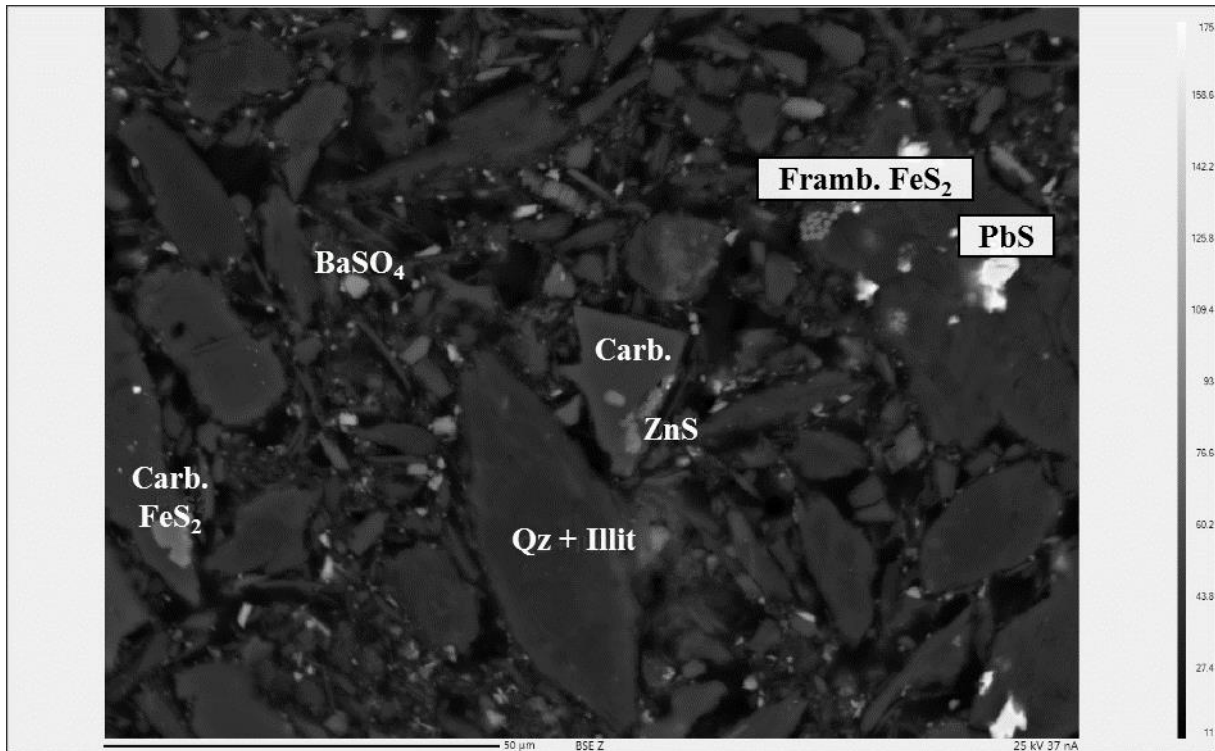


Abbildung 116: BSE-Aufnahme der Berge aus der verschalteten Flotation. Maßstab unten links 50 µm

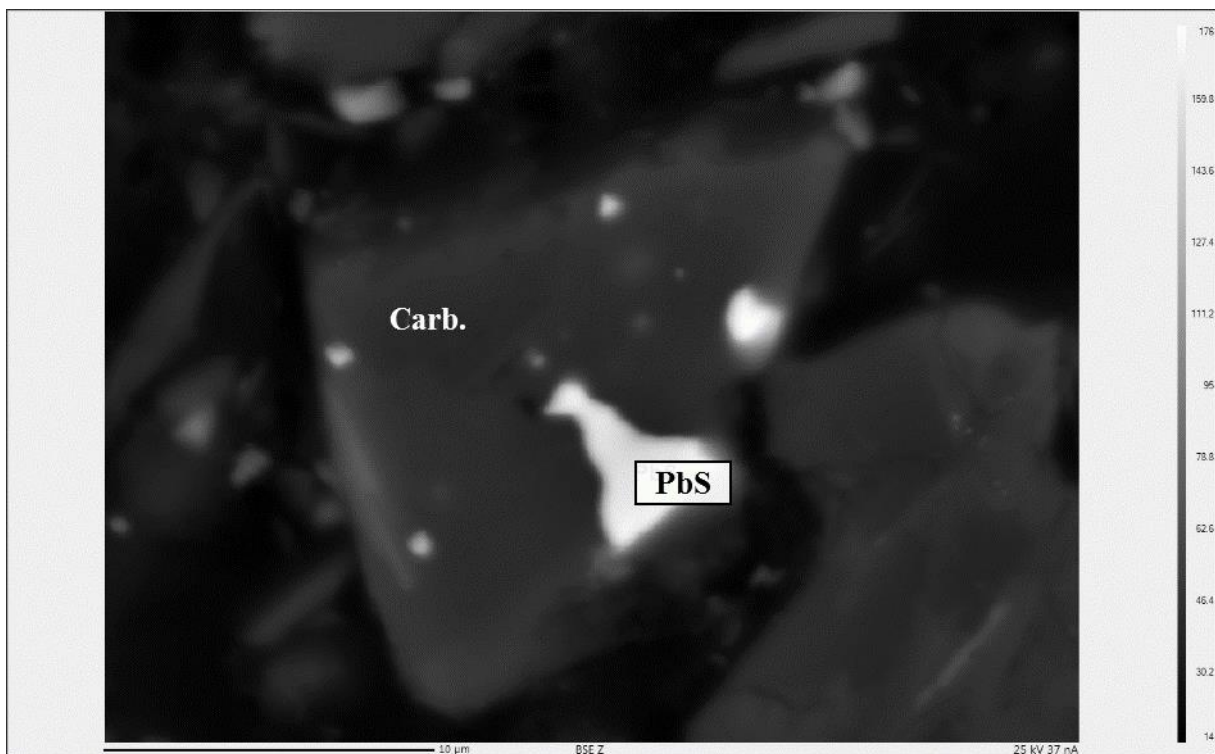


Abbildung 117: BSE-Aufnahme der Berge aus der verschalteten Flotation. Verwachsung von Carbonat und Galenit. Maßstab unten links 10 µm

7.8 Thermische Behandlung der Produkte

Die Weiterbehandlung der Flotationprodukte wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Da die thermische Behandlung jedoch bei mehreren Produkten wiederkehrt, sollen an dieser Stelle einige Erkenntnisse zur thermischen Stabilität der Produkte bzw. enthaltenen Minerale zusammengefasst dargestellt werden.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Mineralphasen bei dem Erhitzen unter Luftzufuhr wurde eine TGA der drei Flotationsprodukte durchgeführt. Abbildung 118 zeigt die Ergebnisse.

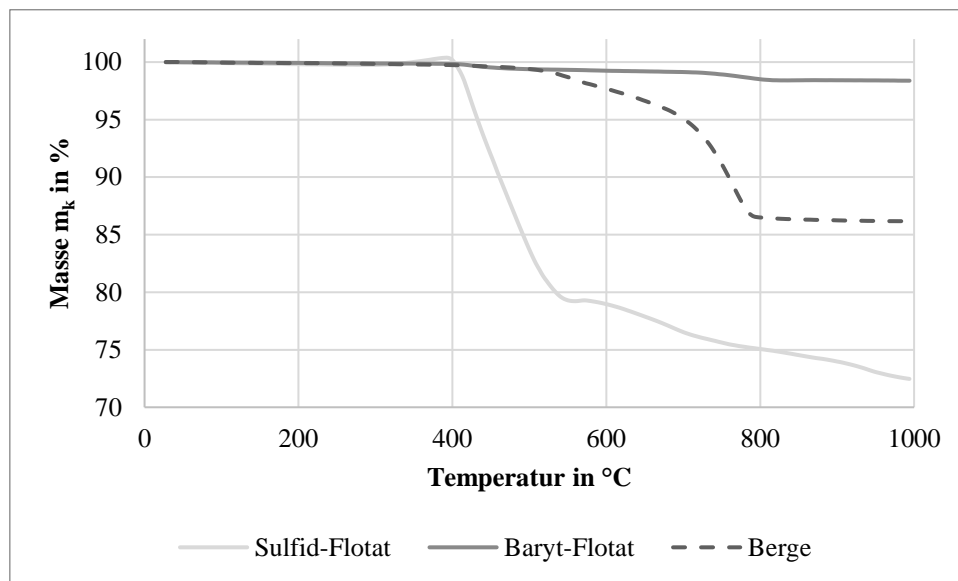


Abbildung 118: TGA der Flotationsprodukte

Da durch die Flotation bereits die Hauptphasen voneinander getrennt worden sind, kann man den Masseabfall durch das Erhitzen der einzelnen Proben relativ gut verschiedenen Mineralen bzw. Mineralgruppen zuordnen. Zunächst wird deutlich, dass das Baryt-Konzentrat bis 1000 °C kaum eine Masseveränderung zeigt. Dies liegt daran, dass das Baryt-Produkt relativ rein ist und Baryt sich erst bei 1580 °C zersetzt [88]. Bei ca. 800 °C gibt es einen leichten Abfall, der von der Lage her gut zu dem Verlauf des Bergematerials IM passt. Dies ist auch logisch, da Carbonate und Silikate eine wesentliche Verunreinigung des Baryt-Produkts darstellen.

Das IM zeigt ab 400 °C einen langsamen, aber stetigen Abfall, der ab ca. 700 °C deutlich stärker wird und bei ca. 800 °C relativ abrupt endet. Insgesamt verliert das Material 14 % Masse, sodass eindeutig eine wesentliche Umwandlung stattfindet. Nach Stanmore und Gilot könnte dies auf die Zersetzung von CaCO_3 zu CaO und CO_2 zurückgeführt werden, die jedoch möglicherweise durch die Gegenwart von SO_2 (gebildet aus verbliebenen Sulfiden) teilweise über den Zwischenschritt der CaSO_4 Bildung abläuft. Dies erklärt auch den „gepufferten“ Verlauf des Masseverlusts. Das Ende des Masseverlusts bei fast 800 °C lässt sich mit dem Abschluss der Calcinierung erklären, die auch industriell bei vergleichbaren Temperaturen durchgeführt wird [195]. Die Bildung von CaO/CaSO_4 wurde durch Laborerfahrungen (basische Eigenschaften des Rückstands) sowie RDA-Untersuchungen prinzipiell bestätigt. Bei

Mikrosondenuntersuchungen zeigten sich auch neuentstandene, poröse gipsartige Strukturen, in welche aber zusätzlich Mn, Fe, Zn und Cu eingebaut wurde (siehe z.B. Abbildung A 9), was belegt, dass ein Teil des Carbonats zusammen mit dem SO_2 und Luft zu Gips umgesetzt wird.

Das Sulfid-Konzentrat zeigt einen starken und deutlich abgegrenzten Masseabfall zwischen 400 °C und 550 °C und danach einen langsamen Abfall bis 1000 °C. Der starke Abfall von 20 % des Gewichts muss durch die Oxidation der dominanten Pyrit-Phase verursacht werden, wie auch RDA- und Mikrosonden-Untersuchungen bestätigen (Abbildung A 9 und Abbildung A 24). Bis 550 °C wird ein Großteil der weiteren BMS zumindest oberflächlich in die jeweiligen Sulfate und teilweise Oxide umgesetzt. Bei höheren Temperaturen reagieren sie bis auf Blei vollständig zu den jeweiligen Oxiden, was zusammen mit Carbonat-Verschmutzungen und einer verzögerten Reaktion den langsamen, weiteren Masseabfall erklärt. Auch dieses Verhalten wird durch die Literatur prinzipiell bestätigt [196].

Die Veränderung der einzelnen Phasen wird vor allem bei der Zersetzung des Pyrits, der durch Oxidation zu verschiedenen Eisenoxiden umgesetzt wird, auch optisch deutlich. Abbildung 119 zeigt die farbliche Veränderung des Ausgangsmaterials nach dem Erhitzen unter Luftüberschuss. Zwischen 350 und 375 °C gibt es einen scharfen Farbunterschied, der auf die Bildung von rot-bräunlichen Eisenoxiden zurückgeführt werden kann.

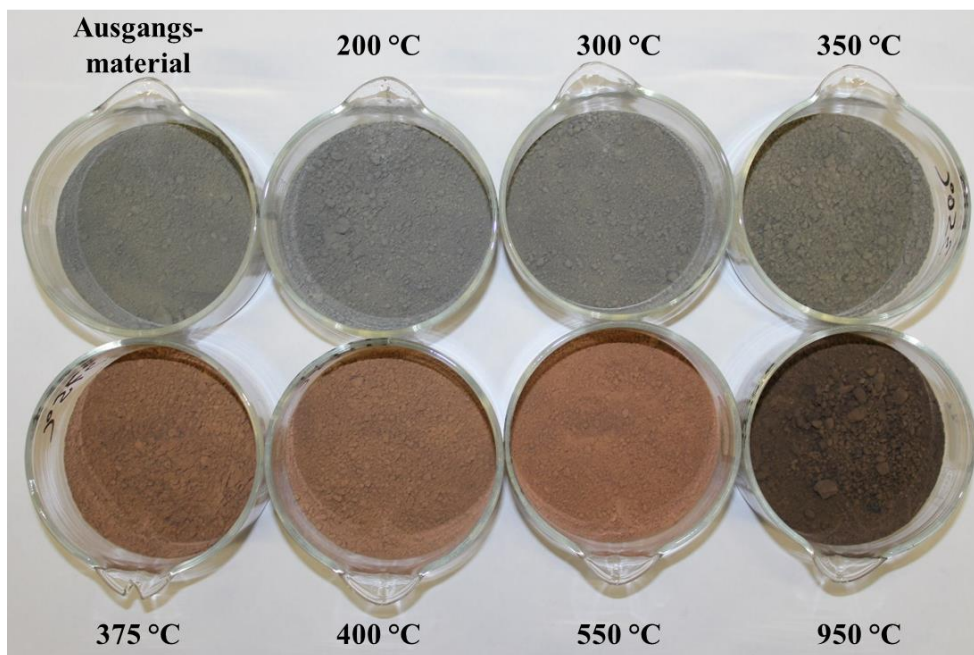


Abbildung 119: Farbveränderung des Ausgangsmaterials durch Erhitzen unter Luftüberschuss

Da bei der thermischen Behandlung teilweise Magnetit gebildet wird, scheint theoretisch eine Abtrennung durch Magnetscheidung möglich. Diese wurde auch für alle anfallenden Fraktionen untersucht. Zwar konnte jeweils eine Anreicherung von Eisen und auch den der Sulfid-Phase zugeordneten Elementen festgestellt werden, aber das Ausbringen sowie die Selektivität ermöglichten keine Trennung.

8 Untersuchungen zur weiteren Aufbereitung und Verwertung des Sulfidmischkonzentrats

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Die Sulfidkonzentrate können je nach den anvisierten Zielstoffen unterschiedlich aufbereitet werden. Besonders wichtig ist, dass der Pyrit als Hauptbestandteil (ca. 75 %) gewinnbringend oder zumindest ohne große Kosten den zu entwickelnden Prozess verlässt. Als potenzielles Produkt wird in diesem Kontext die Schwefelsäure identifiziert und erprobt. Für die selektive Gewinnung von Cu, Zn und Pb konnte eine zweistufige Laugung mit Ammoniak sowie Citronensäure entwickelt werden. Alternativ ist eine Schwefelsäurelaugung mit nachgeschalteter Gewinnung von Kupfer und Zink möglich mithilfe welcher auch einige Spurenelemente (v.a. Cobalt) gewonnen werden können. Allerdings sind insgesamt die Konzentrationen der Zielmetalle in Lösung nach der Laugung niedrig. Eine verbleibende Kernherausforderung ist eine kosteneffiziente Entsorgung oder Verwertung der resultierenden Rückstände.

In diesem Kapitel wird untersucht, wie das in Kapitel 7 erzielte Sulfid-Cleaner-Konzentrat weiterverarbeitet werden kann. Hierzu wird das Material zunächst aus Sicht der Metallgewinnung beschrieben (8.1). Anschließend werden einige prinzipielle Verfahrensansätze zusammengefasst (8.2) und die Gewinnung von Schwefelsäure diskutiert (8.3). Hiernach werden Untersuchungen zur Laugung und Rückgewinnung von Metallen vorgestellt (8.4 & 8.5).

8.1 Charakterisierung des Konzentrates aus Sicht der Metallgewinnung

In Abschnitt 7.5 wurden die Flotationsprodukte insgesamt bereits kurz beschrieben. An dieser Stelle wird die Charakterisierung erneut aufgegriffen, jedoch stärker auf eine potenzielle Verwertung der Fraktion zugeschnitten. Abbildung 120 zeigt die Zusammensetzung des Sulfid-Cleaner-Konzentrats.

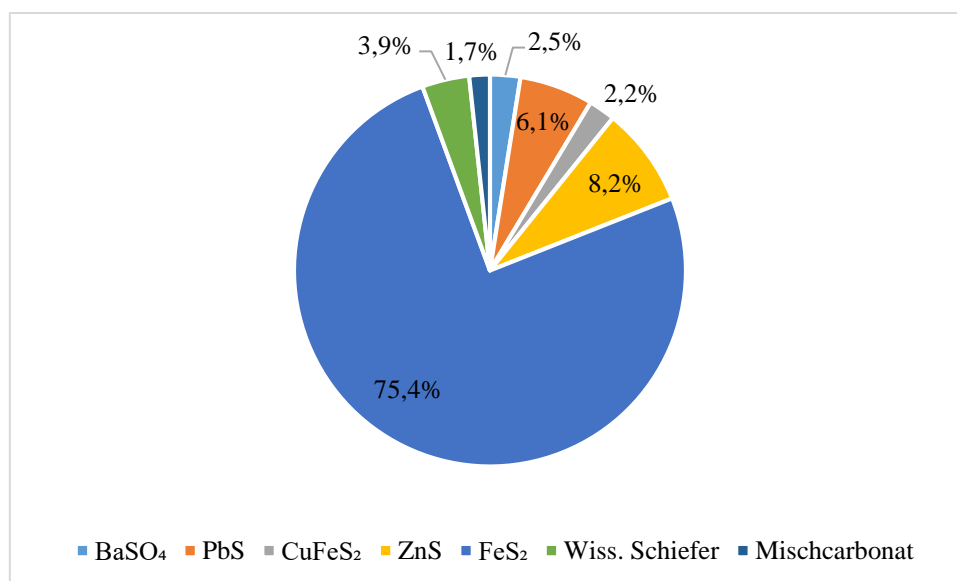


Abbildung 120: Durchschnittliche Zusammensetzung des Sulfid-Cleaner-Flotats

Der mit Abstand größte Teil des Sulfid-Cleaner-Flotats ist Pyrit mit ca. 75 %. Weitere wesentliche Bestandteile und die massenmäßig wichtigsten Buntmetallträger sind Sphalerit und Galenit (ca. 6 - 8 %) gefolgt von Mineralphasen des Wissenbacher Schiefers (4 - 5 %). Kleinere Phasen mit ca. 1 - 3 % Gehalt sind das Mischcarbonat, Baryt und der kupferhaltige Chalkopyrit. Durch die Verhältnisse der Phasen wird deutlich, dass die BMS-Zielphasen (Sphalerit, Galenit und Chalkopyrit) gegenüber dem Pyrit weniger stark vertreten sind. Dies gilt natürlich noch deutlicher für die wirtschaftskritischen Metalle (z.B. ~ 500 ppm Co). Dies wird auch aus den chemischen Analysen, die in Tabelle 33 und Tabelle 34 dargestellt sind, deutlich.

Tabelle 33: Zusammensetzung des Sulfid-Cleaner-Flotats aus der verschalteten Flotation. Hauptbestandteile

Ba	Cu	Zn	Pb	Fe	Si	Al	Ca	K	Mg	Mn
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1,45	0,76	5,24	5,29	36,40	0,99	0,53	0,47	0,69	0,24	0,19

Tabelle 34: Zusammensetzung des Sulfid-Cleaner-Flotats aus der verschalteten Flotation. Spurenelemente

Sb	As	Cd	Ag	Co	Au	Ga	In	Tl
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
526	1998	118	116	533	<1	5	12	173

Das Sulfid-Konzentrat enthält neben den Hauptbestandteilen zahlreiche Elemente, die in der Matrix (Mischcarbonat und Mineralphasen des Wissenbacher Schiefers) eingebaut sind. Hierzu zählen z.B. K, Ca, Si und Mg. Neben den Hauptbestandteilen finden sich in dem Sulfid-Konzentrat noch Spuren an potenziellen Wertstoffen oder gar wirtschaftskritischen Metallen (Sb, Ag, Co, Ga, In), obgleich die jeweilige Anreicherung im Vergleich mit primären Lagerstätten bzw. dem durchschnittlichen Erdkrustenanteil sehr gering ist (siehe 3.4 und 3.5). Bezogen auf die anderen Spurenelemente sind die Gehalte an As, Tl und Cd relativ hoch. Die bereits in 3.4 festgestellte Korrelation der Spurenelemente mit den einzelnen Mineralphasen und damit Elementen setzt sich in den Konzentraten fort.

Tabelle 35 zeigt analog zu Tabelle 4 die Anreicherung einer Auswahl an Elementen in dem Sulfid-Cleaner-Flotat sowie dem BTM des BO in Bezug auf den durchschnittlichen Gehalt in der Erdkruste. Dies soll der besseren Einordnung der Qualität des Mischkonzentrats dienen. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass mineralische Rohstoffe in der Praxis aus geologischen Anomalien (Lagerstätten) entnommen werden, deren Zielelementgehalt durch geologische Anreicherungsprozesse stark erhöht ist.

Tabelle 35: Anreicherung verschiedener Elemente im Vergleich zur Erdkruste im Sulfid-Cleaner-Flotat und dem Bergeteichmaterial auf Basis von [121]

Anreicherung vs. Erdkruste	Sulfid- Cleaner- Flotat	Bergeteich- material
Si	< 0,1	0,3
Al	0,1	0,4
Ca	0,1	1,3
Mg	0,1	0,8
Ga	0,3	1,2
Mn	2	12,8
Fe	6,5	2,2
K	17,3	29,7
Co	21,3	8
Ba	34,1	340
In	48	23,5
Cu	126,7	25
Tl	203,5	78,1
Zn	748,6	198,6
Cd	786,7	200
As	999	350
Pb	3778,6	864,3

Es zeigt sich, dass im Sulfid-Cleaner-Flotat im Vergleich zu Ausgangsmaterial und Erdkruste alle Elemente der silikatischen und carbonatischen Mischphase stark abgereichert sind. Eine Ausnahme bildet durch den hohen Gehalt in dem BTM Kalium sowie Barium bzw. Baryt. Gallium ist gegenüber der Erdkruste im Sulfid-Konzentrat sogar abgereichert (0,3). Signifikant erhöhte Anreicherungs-faktoren erreichen mit über 100 Cu und Tl, über 700 Zn, Cd und As sowie über 3500 Pb. Cobalt erreicht nur eine sehr niedrige Anreicherung gegenüber der Erdkruste von 21,3, Indium immerhin von 48. Eisen ist im Sulfid-Konzentrat zwar nur 6,5-fach angereichert, kann aber aufgrund des hohen Durchschnitts in der Erdkruste (5,6 %) auch einen maximalen Wert von ca. 13 bei reinem Fe_3O_4 erreichen. Die Anreicherung kann als Indikator dafür gesehen werden, welche Elemente bereits besonders aufkonzentriert worden sind und als Zielstoffe/Störstoffe mitbetrachtet werden sollten. Pb, Zn und Cu sind zwar stark

aufkonzentriert, jedoch erreichen sie im Konzentrat Gehalte (siehe Abschnitt 3.5), welche in etwa den jeweils noch nicht aufbereiteten abgebauten Erzen in der Praxis entspricht. Bei Cobalt und Indium kann durch die Koppelproduktion kein solcher Wert angegeben werden, jedoch ist die Anreicherung gegenüber dem Erdkrustendurchschnitt mit 21,3 und 48 nicht besonders hoch.

Wie bereits dargestellt, liegen die BMS Cu, Pb und Zn in deutlich niedrigeren Konzentrationen vor als gewöhnliche Einsatzstoffe in den jeweiligen metallurgischen Anlagen. Daher müsste nach Hintergrundgesprächen mit Branchenvertretern bei einer Direktvermarktung des Sulfid-Konzentrats nicht mit Gewinnen sondern Zuzahlungen gerechnet werden müsste [197].

Die Gewinnung der wirtschaftskritischen Rohstoffe kann aufgrund ihrer niedrigen Gehalte zwar nicht zentraler Aspekt in der Diskussion einer geeigneten Aufbereitungsrouten sein, soll aber an dieser Stelle angesprochen werden. Die oben genannten Wertstoffe, die in Spuren enthalten sind, liegen wie beschrieben nicht in einzelnen Mineralen - und damit etwaigen Lösemitteln direkt zugänglich - vor. Zwar ließe sich nach Literaturangaben mutmaßen, dass Indium sich durch diadochen Ersatz an den Korngrenzen von Sphalerit und Chalkopyrit anreichern sollte. Hierbei ersetzen Cu^+ und In^{3+} zwei Zn^{2+} im Kristallgitter.

Dies konnte im BTM des BO jedoch nicht nachgewiesen werden, was vermutlich an dem niedrigen Gesamtgehalt an Indium liegt, da sich der diadoche Ersatz erst über 1000 ppm In relativ sicher auftritt [198, 199]. Wie genauere Korrelationsuntersuchungen und Elementverteilungsprofile über Korngrenzen hinweg zeigten, ist das Indium zwar vorrangig aber nicht ausschließlich in Sphalerit eingebaut.

Abbildung 121 zeigt ein Elementverteilungsprofil über eine ZnS - CuFeS_2 -Korngrenze. Die Untersuchungen zeigten jedoch keine Korrelation von Cu zu In an den Korngrenzen im Material.

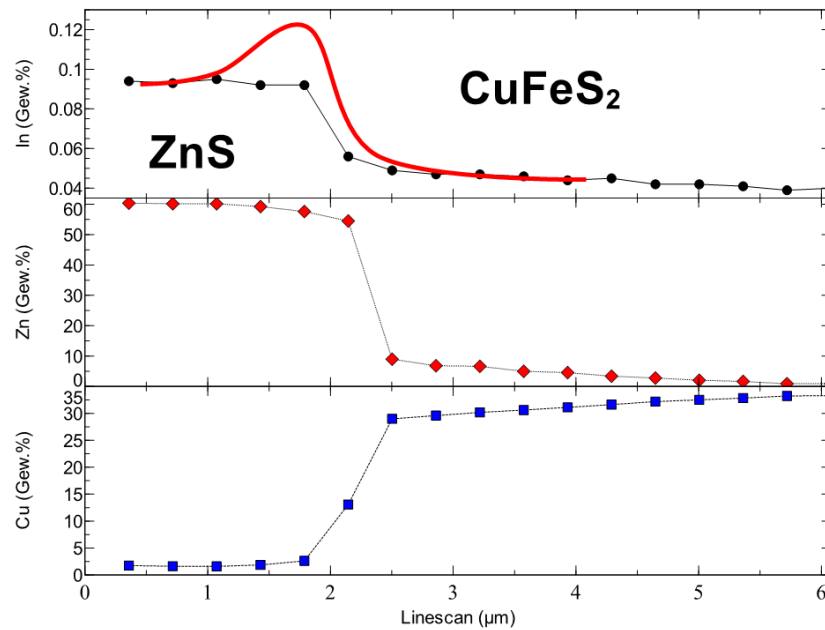
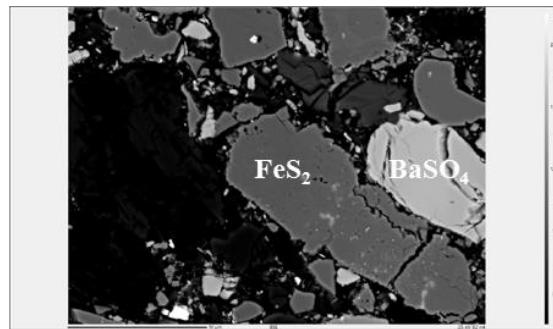


Abbildung 121: Elementverteilungsprofil über eine ZnS – CuFeS₂-Korngrenze. Rote Line: erwartete Indiumverteilung bei Diffusion von Cu in ZnS mit diadochen Ersatz Abbildung aus [198]

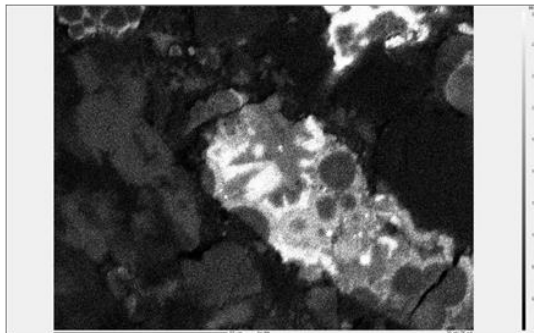
Cobalt ist in den Sulfid-Cleaner-Konzentraten eng an Pyrit gebunden. Hierbei kann sowohl eine diffuse Verteilung im Pyrit als auch eine Anreicherung in Co-As-reichen Phasen auf den Oberflächen und Zwischenräumen (von kleinen, framboidalen) Pyrit-Strukturen festgestellt werden. Abbildung 122 und Abbildung 123 zeigen zwei ausgewählte, repräsentative Mikrosondenaufnahmen von Co-haltigen Pyriten inklusive der Elementverteilung. Hierbei ist im oberen Bild (unbearbeitete BSE-Aufnahme) der Grauwert wie üblich ein Indikator für die rückgestrahlte Strahlung. In den unteren Bildern ist jeweils die Helligkeit ein Indikator für den Gehalt der eingezeichneten Elemente (hell: hoher Gehalt).

Abbildung 122 zeigt, dass in den Pyrit-Körnern das As und Co nicht homogen verteilt ist, sondern sich entweder Bereiche mit einem erhöhtem Co- oder As-Gehalt finden lassen. Dies liegt vermutlich an der ähnlichen Einbaustruktur der Ionen in das Kristallgitter. Gerade bei As gibt es in der Pyrit-Phase Bereiche mit hohen Konzentrationen (bis zu 3,2 % As) [198].

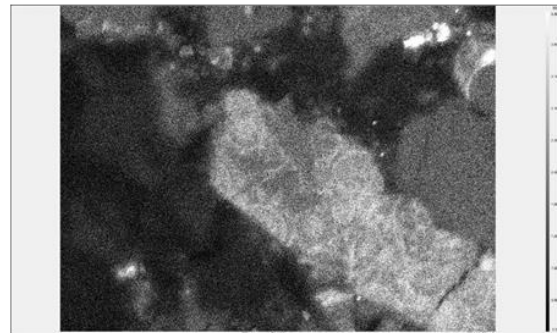
Abbildung 123 illustriert die Cobalt- und Arsen-haltigen Minerale (Cobaltit, Safflorit oder Glaukodot) auf den Oberflächen/Zwischenräumen von Pyrit-Framboidalen. Deutlich zeigt sich die Framboidstruktur gerade bei der Arsenverteilung (unten links). Bei diesen Schichten konnten punktuelle Arsengehalte von bis zu 20 %, und Cobalt-Gehalte von bis zu 10 % festgestellt werden. Prinzipiell wäre eine selektive Gewinnung dieser Phase denkbar, um As zu entfernen und Co zu gewinnen. Allerdings sind die Framboidstrukturen in der Regel in andere Minerale wie etwa Pyrit, Sphalerit oder Chalkopyrit eingebettet. [198]



BSE (Z)-Aufnahme

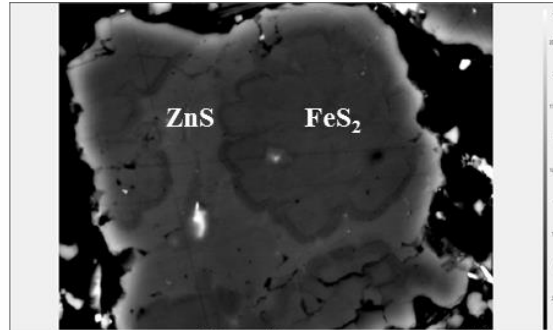


As-Verteilung

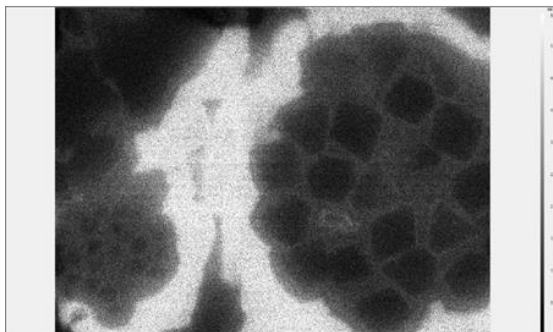


Co-Verteilung

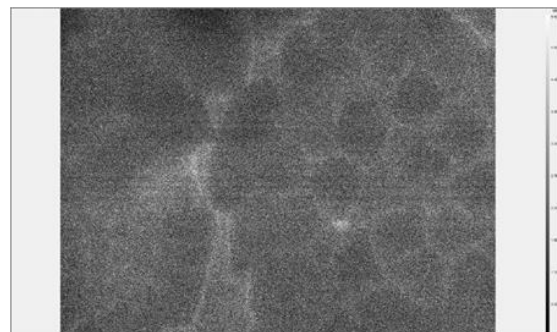
Abbildung 122: BSE(Z)-Aufnahme (oben), Elementverteilung As (unten links) und Elementverteilung Co (unten rechts). As und Co sind in einem FeS_2 -Korn mit komplexer Morphologie angereichert, wobei sich Co-reiche und As-reiche Bereiche abwechseln. Schwarzer Balken unten: 50 μm , Skala As max. 3,2 %, Skala Co max. 0,39 %. Angepasste Abbildung aus [198]



BSE (Z)-Aufnahme



As-Verteilung



Co-Verteilung

Abbildung 123: BSE(Z)-Aufnahme (oben), Elementverteilung As (unten links) und Elementverteilung Co (unten rechts). As und Co sind am Rand und innerhalb einer FeS_2 -Framboidsphäre mit komplexer Morphologie angereichert. Schwarzer Balken unten: 10 μm (BSE(Z)) und 5 μm , Skala As max. 5,8 %, Skala Co max. 0,55 %. Angepasste Abbildung aus [198]

Eine ausführliche Korrelation weiterer Elemente wie Sb, Ag, oder Au wurde nicht durchgeführt, da diese nicht die zentralen Elemente relativ niedrigen Gehalt im Material aufweisen. Jedoch könnte eine Korrelation von Sb zu As und damit Pyrit und von Ag zu Pb und Cu festgestellt werden.

Hinsichtlich einer Laugung ist die sehr geringe Partikelgröße aufgrund der hohen zugänglichen Oberfläche positiv zu beurteilen, obgleich wie erläutert weiterhin Verwachsungen und Einschlüsse vorliegen, die eine vollständige und selektive Laugung behindern dürften. Die Mikrosondenuntersuchungen zeigten weiterhin, dass zahlreiche kleine Baryt-Partikel und einige größere Silikat-Partikel in dem Konzentrat gefunden werden können (Abbildung A 8 sowie Abschnitt 6.2.8 und 7.5).

8.2 Umgang mit dem Eisenanteil sowie prinzipielle Verfahrensansätze

Aufbauend auf der Beschreibung im vorherigen Abschnitt und den postulierten Zielen wird an dieser Stelle ein mögliches Aufbereitungsverfahren vor dem Hintergrund des hohen Eisenanteils diskutiert. Zunächst sollen hierfür verschiedene Aspekte beleuchtet und Erkenntnisse aus der Literatur zusammengefasst werden, bevor am Ende dieses Abschnitts eine grafische Zusammenfassung der untersuchten Verfahrensansätze erfolgt.

Durch den niedrigen Gehalt an Spurenelementen ist es logisch, bei der weiteren Verfahrensauswahl die Hauptbestandteile und hierbei insbesondere Eisen bzw. Pyrit in den Fokus zu stellen. Eisen ist zwar kein Zielstoff, jedoch das dominierende Element in dem Sulfid-Konzentrat.

Die Hauptverwendung für Eisen, die Herstellung von Stahl oder anderer metallurgischer Eisenprodukte, kann durch den niedrigen Preis für hochwertige Eisenkonzentrate, die vorliegende mineralogische Form (Eisen an Schwefel gebunden) und die Existenz von zahlreichen Störstoffen wie etwa Cu, Pb, As oder Tl zunächst ausgeschlossen werden [200–202]. Als Produkt könnte der Pyrit zur Schwefelsäureherstellung genutzt werden, wie dies in der Vergangenheit bereits technisch etabliert war [203, 204]. Es gibt zwar weitere, theoretische Anwendungsgebiete von Pyrit, wie etwa Solarzellen, Lithiumbatterien und Bleiraffination sowie die Produktion von Eisensulfatprodukten, jedoch gelten hohe, vermutlich nicht erfüllbare Qualitätsanforderungen [203, 205].

Die realistischste Möglichkeit zur Nutzung des Pyrits ist die Gewinnung von Schwefelsäure. Allerdings wird heute kaum noch Schwefelsäure aus Pyrit gewonnen, da Schwefelsäure in vielen industriellen Prozessen, etwa in der Raffination von Erdöl, dem Verarbeiten anderer sulfidischer Erze oder der Verbrennung von Kohle, als Nebenprodukt anfällt und der Preis daher sehr niedrig ist. Weiterhin führen insbesondere leicht flüchtige, toxische Stoffe wie das in dem Material vorhandene Arsen (beschädigt

unter Umständen zusätzlich den Katalysator) zu höheren Prozesskosten. [23, 202–204, 206]. Durch das Wegbrechen der umweltschutzmotivierten Kohleverstromung und damit einer Quelle für die Schwefelsäureproduktion kann die Schwefelsäuregewinnung aus Pyrit aber durchaus wieder interessant werden, umso mehr, falls auch der Verbrauch an mineralölbasierten Kraftstoffen und damit die Erdölraffination zurückgehen wird, durch welche ein großer Teil der Schwefelsäure hergestellt.

Es gibt verschiedene Wege der Schwefelsäureproduktionen, die gängigste ist jedoch der Kontaktprozess in welchem SO_2 -Gas genutzt wird. Dieses wird im Falle der Verarbeitung von sulfidischen Einsatzmaterial durch thermisch-oxidatives Austreiben des Schwefels erzeugt. Der Kontaktprozess gliedert sich vereinfacht in die vier wesentlichen Prozessschritte [202]:

- Austreiben/Herstellung von SO_2 -Gas (z.B. Oxidation von sulfidischen Mineralen)
- Gastrocknung (zur Vermeidung des vorzeitigen Kondensieren von H_2SO_4 im Katalysatorbereich)
- Katalytische Oxidation des SO_2 zu SO_3 (meist mit Vanadium oder Platin, auch Mangan möglich)
- Absorption des Schwefeltrioxids in Flüssigkeit und Bildung von H_2SO_4 .

Hinsichtlich der hydrometallurgischen Verfahren zur Gewinnung der BMS agieren die meisten gängigen Verfahren in Betriebsbereichen, in dem Pyrit zumindest zum Teil ebenso gelaugt wird (saure Laugung nach Röstung oder in Autoklaven). Durch den hohen Anteil von Pyrit in dem Sulfid-Cleaner-Konzentrat verschlechtert dies die Wirtschaftlichkeit erheblich [23, 87]. Zwar sind konventionelle hydrometallurgische Prozesse zur Abtrennung denkbar, jedoch müsste aufgrund des hohen Eisenanteils stark auf die Kontrolle dieses Elements geachtet werden, um hohe Kosten durch Chemikalienverbrauch, Abwasserreinigung und Deponierung von Eisenschlämmen zu vermeiden. Die technische Beherrschung von Eisen in hydrometallurgischen Prozessen ist seit Jahrzehnten ein Dauerthema, da Eisen in nahezu allen Prozessrouten enthalten ist und oftmals einen wesentlichen Kostentreiber darstellt. Im Folgenden sollen kurz die wichtigsten möglichen Eisenfällungen vorgestellt werden, die in der Industrie eingesetzt werden. [23, 86, 87]

Die Fällung von Eisen als Hydroxid (Fe^{3+} , pH 3, schleimartig) ist zwar technisch recht einfach herbeizuführen, in technischen Prozessen aufgrund schwieriger Entwässerung sowie hoher Co-Fällung jedoch unerwünscht. Es gibt prinzipiell etablierte Fällungsprozesse des Eisens als Jarosit, Goethit und Hämatit (ggf. noch Eisenphosphate) wie Tabelle 36 zusammenfasst. Dadurch, dass sehr viel Eisen in dem vorliegenden Konzentrat ist und die Fällungsrückstände vermutlich deponiert werden müssten, erscheint eine unselektive Laugung des Konzentrats mit einer folgenden Laugereinigung durch Eisenfällung, wie z.B. in der Zinkindustrie üblich, nur bedingt sinnvoll und bei der Laugungsprozessentwicklung sollte auf die Selektivität geachtet werden. Bei der Hämatitfällung ist zwar ein verwertbares Produkt prinzipiell möglich, jedoch wird hierfür kostenintensive Autoklavtechnik eingesetzt. [207, 208]

Tabelle 36: Übersicht über wichtige Eisenfällungsprozesse in der Hydrometallurgie [207, 208]

	Jarosit	Goethit bzw. Akagenit	Hämatit
Filtrierbarkeit	leicht	Schlecht	gut
Temperatur	95 - 100 °C	50 - 95 °C	180 - 200 °C
pH	1 - 2	1,5 - 3,5	> 1
Einbau von Buntmetallen, insb. Cu	mittel	hoch	niedrig
Fällungsprodukt	Deponierung	Deponierung	Einsatz für Eisengewinnung denkbar
Benötigte Kationen	Na ⁺ , K ⁺ oder NH ₄ ⁺		
Benötigte Anionen	SO ₄ ²⁻		O ₂ (10 - 20 bar)

Eine Laugung des Konzentrats sollte möglichst selektiv und ohne - oder mit minimaler - Pyrit-Auflösung einhergehen. Es gibt prinzipiell etablierte Techniken, wie etwa der Einsatz von Ammoniak oder Essigsäure, mit welchen (zumindest einige) BMS selektiv gegenüber dem Pyrit gelaugt werden können. [23, 209–211]. Forte et al. zeigten z.B. anhand einem von der Zusammensetzung vergleichbaren Material (36,5 % Fe und 4 % Pb als Sulfide), dass Blei hocheffizient und selektiv gelaugt werden kann. Die genutzte Essigsäure kann sogar im Kreislauf geführt werden [210]. Als Alternative für BMS-haltige Primärerze hat sich vorrangig die Laugung mit Ammoniak (ebenfalls rückführbar, siehe 8.5) durchgesetzt [23, 209]. Es muss aber auf der anderen Seite festgehalten werden, dass die Zink- und Kupfergewinnung nach der Laugung mit anorganischen Säuren deutlich etablierter ist und dadurch möglicherweise auch für das vorliegende Material Synergien gefunden werden können.

Hinsichtlich der Gewinnung der Elemente In und Co steht das Auflösen der jeweiligen Trägerminerale im Vordergrund. Während das Indium im Zinksulfid eingebaut ist, welches durch einige der oben genannte Laugungen mobilisiert wird, ist durch die Verteilung des Cobalts in Pyrit und in Cobaltarsenide auf Pyrit-Framboidoberflächen (in der Regel in andere Minerale eingebettet) eine schlechte Freisetzung zu erwarten. Besonders vor dem Hintergrund der ggf. vorteilhaften Unterdrückung der Pyrit-Laugung ist keine größere Cobalt-Freisetzung zu erwarten. Sollte auf die Gewinnung von Cobalt abgezielt werden, müssen der Pyrit sowie die beherbergenden Minerale aufgeschlossen werden.

8.3 Experimentelle Untersuchungen zur Schwefelsäureherstellung

Eine naheliegende Verwendung für den Pyrit aus dem Sulfid-Konzentrat des BT BO ist trotz der genannten Einschränkungen (v.a. Arsen, siehe oben) die Schwefelsäureproduktion, um eine Masse- und Schadstoffreduktion (Säurebildungspotential durch Schwefel) zu erreichen. Im Rahmen der

Untersuchungen soll daher überprüft werden, ob Schwefelsäure aus dem erzeugten Sulfid-Konzentrat hergestellt werden kann und, aufgrund der potenziell negativen Einflüsse, ob das Arsen mobilisiert wird.

Abbildung 124 zeigt auf der linken Seite den hierfür genutzten experimentellen Aufbau und die Nachweisreaktionen. Die Parameter sowie der Aufbau sind der Literatur entnommen [212].

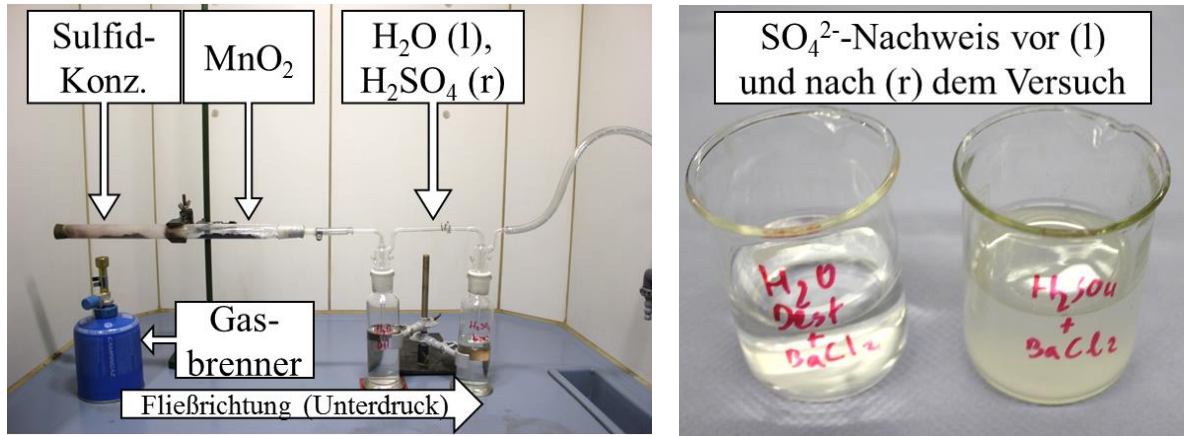


Abbildung 124: Versuche zur Schwefelsäureherstellung. Aufbau (l) und Nachweis von SO_4^{2-} (r) durch BaCl_2

Für den prinzipiellen Nachweis der Schwefelsäureproduktion wurde das pyritreiche Sulfid-Cleaner-Flotat erhitzt und der entstehende weißliche SO_2 -Rauch mit dem Katalysator MnO_2 kontaktiert. Der hier zu SO_3 umgewandelte Rauch wird weiter in zwei Waschflaschen geleitet. In der ersten befindet sich destilliertes Wasser, in welchem ein Teil des SO_3 absorbiert und zu H_2SO_4 reagiert. In der zweiten Flasche befindet sich konzentrierte H_2SO_4 zur kompletten Abscheidung. Wird die erste Waschflasche beprobt, kann ein deutlicher pH-Wert-Abfall gemessen werden. Weiterhin zeigt eine Indikatorprobe mit BaCl_2 an, dass sich SO_4 -Ionen in der Waschlösung befinden. Es kann also prinzipiell H_2SO_4 erzeugt werden.

Die Analyse einer Sulfid-Konzentrat-Probe, die 2 h bei 550°C unter Luftzufuhr im Muffelofen geglüht wurde (siehe Abbildung 118 sowie 7.8), zeigte, dass bei dieser Temperatur nur ein leichter Austrag von As und Zn (10 - 15 %) in die Gasphase auftritt, während die anderen Elemente in der Feststoffphase bleiben. Die RDA und Mikrosondenanalyse der Probe zeigte, dass sich der Pyrit komplett zu Fe_2O_3 und Fe_3O_4 umwandelt (Abbildung A 9 und Abbildung A 24). Wie Tabelle 37 angibt, sollte eigentlich zu erwarten sein, dass sowohl der Pyrit als auch der Arsenopyrit in die jeweiligen Oxide oder andere Verbindungen umgewandelt worden sind. Der Siedepunkt von As_2O_3 liegt bei 465°C . Mikrosondenanalysen zeigen anstelle der Pyrit-Mineralen poröse FeO_x -Strukturen.

Tabelle 37: Mineralphasen beim oxidierenden Rösten von Pyrit und Arsenopyrit nach Hagni et al. [196]

Ausgangsstoff	Pyrit				Arsenopyrit
Mineral	FeS ₂	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Fe _x S _y	FeAsS
Ungeröstet	•	–	–	–	•
400 °C	•	–	–	–	•
450 °C			•		○
500 °C	–	•	•	○	–
600 °C	–	–	•	–	–
650 °C	–	–	•	–	–

Mit •: vorherrschende Phase, ○: Nebenphase und – nicht vorhanden. Beim fehlenden Datenpunkt kein Symbol

Da jedoch relativ wenig Arsen bei diesen Temperaturen als flüchtiges Arsenoxid aus dem Feststoff ausgetragen worden ist, scheint das Arsen größtenteils in einer anderen, thermisch stabileren Mineralform vorzuliegen oder eine andere, unbekannte Reaktion abzulaufen. Da bereits beobachtet wurde, dass unter anderem Cobaltit/Cobaltarsenid (CoAsS/Co₂As₃) in dem Material zu finden ist, zeigt Tabelle 38 das Verhalten dieses Minerals beim oxidierenden Rösten.

Tabelle 38: Oxidation von Cobaltit während des oxidierenden Röstens nach Wang et al. [213]. Vorherrschende Mineralphase wird zuerst genannt

Mineral-phase	CoAsS	Co-As-Oxide	Co-As-Oxide + CoO	CoO + Co-As-Oxide	Co Ferrite (bei Fe) + As-Oxide
Temperatur	< 550 °C	650 °C	750 °C	850 °C	> 950 °C

Wie Wang et al. in ihren Untersuchungen belegten, bleibt Cobaltit bis ca. 550 °C stabil und es bilden sich keine oder nur vereinzelte Oxidschichten auf den Mineraloberflächen. Eine Erklärung für den geringen Austrag von Arsen bei den Röstversuchen mit dem Sulfid-Cleaner-Material könnte also sein, dass ein größerer Teil des Arsens in thermisch stabileren Mineralverbindungen wie etwa CoAsS vorliegt oder diese Form annimmt. Das heißt, dass im Falle einer Schwefelsäureherstellung aus dem BTM mit keiner starken Beeinträchtigung durch Arsenaustrag gerechnet werden müsste, obgleich dennoch ein Teil des Arsens in die Gasphase übertragen wird.

8.4 Laugung mit anorganischen Säuren

In diesem Abschnitt soll zunächst kurz auf Vortests, sowie auf die Auswahl der Techniken und Parameter eingegangen werden (8.4.1), bevor dann eine Übersicht über verschiedene Laugungen des Sulfid-Konzentrats mit den beiden gängigsten anorganischen Säuren Schwefelsäure und Salzsäure gegeben wird (8.4.2). Anschließend wird die Einschleusung der entstehenden Lauge in verschiedene Metallgewinnungsrouten diskutiert (8.4.3.1), auf die Gewinnung einzelner Zielstoffe eingegangen (8.4.3.2 & 8.4.3.3) und der Abschnitt zusammengefasst (8.4.4).

8.4.1 Auswahl von Techniken und Parametern

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die für ähnliche Erzaufbereitungsrouten gängigen anorganischen Säuren Schwefelsäure und Salzsäure in Laugungsversuchen untersucht [23, 87]. Der Fokus lag hierbei auf gerührte atmosphärische Laugungsprozesse, da Drucklaugungen sich aufgrund ihrer höheren Kosten in der Regel erst bei höheren Erzgehalten lohnen (siehe 2.2.3; [89]). Andere Laugungsverfahren, wie etwa die Haufenlaugung, sind mit dem feinkörnigen Material nicht möglich.

Die Tastversuche wurden zu Beginn der Untersuchungen mit vielen verschiedenen Parametern, jedoch mit dem unbehandelten Bergeteichmaterial durchgeführt, da nicht ausreichend Sulfid-Cleaner-Material zur Verfügung stand. Die Versuche sind jedoch prinzipiell übertragbar, da das Ausgangsmaterial und das Sulfid-Cleaner-Material aus den gleichen Mineralphasen bestehen, auch wenn sie sich quantitativ anders zusammensetzen.

Während der Baryt aufgrund seiner hohen Stabilität nicht von den eingesetzten Säuren angegriffen werden kann, sind die Mineralphasen des Wissenbacher Schiefers teilweise und das Carbonat leicht in Säure löslich, was zu einem vergleichsweise hohen Säureverbrauch führt. Im Falle des Eisens ist durch den Anteil im Carbonat eine gewisse Verzerrung der Versuchsergebnisse zu erwarten. Die Ergebnisse sind jedoch prinzipiell auf eine Laugung des Konzentrates übertragbar (siehe 8.4.2).

Obleich gerade Kupfersulfide aufgrund ihrer Stabilität in der Regel mit Drucklaugungen aufgeschlossen werden, gibt es inzwischen alternative Verfahren. Dies liegt an Fortschritten in der Mahltechnik, der Lufteindüsung und den hohen Prozesskosten für die Drucklaugung durch die benötigten Materialien und Sauerstoff. So entwickelten z.B. Glencore und Outotec in den letzten Jahrzehnten neue Ansätze zur atmosphärischen Direktlaugung von verschiedenen Erzen. Für den sogenannten Albion-Prozess wird das Erz mit Kugelmühlrührwerksmühlen sehr fein ($d_{80} < 10 \mu\text{m}$, sehr energieaufwendig) aufgemahlen und dann 24 - 48 h bei niedriger Säurekonzentration und unter Lufteinmischung (Hypersparger) gelaugt. Es wird zwar H_2SO_4 vorgelegt, jedoch wird durch die Oxidationsbedingungen der entstehende elementare Schwefel teilweise zu Schwefelsäure umgesetzt. Die Feinstmahlung vor der Laugung erzeugt eine hohe reaktive Oberfläche und verbessert so maßgeblich den Aufschlussgrad und die Prozesskinetik [181, 205, 214, 215].

Da das vorliegende BTM sowie das Sulfid-Konzentrat bereits sehr fein sind, ist kein weiterer Mahlschritt notwendig und so könnte eine atmosphärische Laugung funktionieren. Die Feinstmahlung ist beim Albionprozess ein großer Kostentreiber.

8.4.2 Vergleich verschiedener atmosphärische Laugungen

Für den Vergleich der Laugungsversuche sollen im Folgenden einige Versuche der atmosphärischen Laugung mit Luftzugabe auf Basis der Voruntersuchungen im Bereich der als prinzipiell geeigneten Parameter dargestellt werden. Die Laugeversuche wurden allesamt bei 80 °C für 48 h mit Sulfid-Cleaner-Flotat durchgeführt. Der Säureeinsatz liegt bei 1 und 3 Mol/l (HCl sowie H₂SO₄), der Feststoffeinsatz bei 100 und 300 g/l. Die Versuche wurden teilweise mit geglühtem Sulfid-Cleaner-Konzentrat (550 °C, 180 min) durchgeführt, da angenommen werden kann, dass ohne das Glühen Cobalt nicht der Laugung zugänglich ist. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung findet sich in Abschnitt 5.5.3.

Das Ausbringen der wesentlichen Zielstoffe und des Hauptstörstoffs Eisen findet sich in Tabelle 39. Zur Illustration wurden die Werte nach einem Ampelsystem eingefärbt. Zur Definition der Grenzen zwischen grün (gutes Ergebnis), gelb (befriedigendes Ergebnis) und rot (schlechtes Ergebnis) wurden Werte angenommen, die einem mittleren industriellen Niveau entsprechen würden [197]. Im Folgenden sollen die Ergebnisse detailliert beschrieben und diskutiert werden.

Tabelle 39: Ergebnisübersicht über das Ausbringen in der atmosphärischen Laugung des Sulfid-Cleaner-Konzentrats mit HCl und H₂SO₄ bei verschiedenen Säurekonzentrationen, Feststoffeinsätzen und Ausgangsmaterialien. 48 h Laugung, 80 °C, 75 l/h Luft und 600 U/min. Kriterien für die Einfärbung im Ampelsystem im unteren Teil der Tabelle

		Zielstoffe			Störstoff	Wirt.krit. Metalle	
		Cu %	Pb %	Zn %	Fe %	Co %	In %
HCl	1 mol/l, 100 g/l FS, geglüht	75,8	4,6	78,1	12,4	65,0	37,7
	1 mol/l, 300 g/l FS, geglüht	51,4	0,6	53,5	5,1	45,2	30,5
	1 mol/l, 100 g/l FS, ungeglüht	66,5	40,8	65,0	9,0	10,1	61,0
	1 mol/l, 300 g/l FS, ungeglüht	7,1	28,6	17,5	5,5	2,2	22,2
	3 mol/l, 100 g/l FS, geglüht	87,0	40,1	87,8	33,8	74,0	48,8
	3 mol/l, 300 g/l FS, geglüht	69,1	8,0	70,5	26,5	58,6	41,1
	3 mol/l, 100 g/l FS, ungeglüht	67,0	40,0	71,5	12,6	18,7	57,4
	3 mol/l, 300 g/l FS, ungeglüht	64,8	19,6	74,3	9,9	10,5	59,7
H ₂ SO ₄	1 mol/l, 100 g/l FS, geglüht	76,9	0,2	82,4	12,0	64,9	37,1
	1 mol/l, 300 g/l FS, geglüht	68,0	0,1	73,3	4,0	57,2	35,6
	1 mol/l, 100 g/l FS, ungeglüht	45,4	0,3	79,0	11,5	15,0	60,5
	1 mol/l, 300 g/l FS, ungeglüht	29,1	0,1	57,2	7,5	8,0	44,3
	3 mol/l, 100 g/l FS, geglüht	86,5	0,2	89,3	63,4	74,9	60,2
	3 mol/l, 300 g/l FS, geglüht	84,7	0,1	90,8	22,1	71,5	44,7
	3 mol/l, 100 g/l FS, ungeglüht	44,8	0,2	65,8	10,3	13,0	52,9
	3 mol/l, 300 g/l FS, ungeglüht	30,9	0,1	57,3	7,5	5,5	44,9
Kriterien Ampelsystem	Obere Grenze, gut	2			8		
	Obere Grenze, mittel	5			15		
	Untere Grenze, gut	80			85	70	70
	Untere Grenze, mittel	70			75	60	60

Prinzipiell ließ sich bei den Laugungen beobachten, dass sich beim ungeglühten Material durch das Einblasen von Luft Schaum entwickelt, welcher aber durch Entschäumer unterdrückt werden kann. Dies ist vor allem bei hohen Feststoffkonzentrationen relevant. Weiterhin ist die Lösung nach der Laugung gelb verfärbt, was vermutlich auf das gelöste Eisen hindeutet. Dies wird besonders stark bei hohen Feststoffkonzentrationen und dem gerösteten Material deutlich. Bei vielen HCl-Laugungen kam es nach den Versuchen während der Abkühlung der Laugen zum Ausfällen von nadligen, weißen Kristallen, die als Bleichlorid identifiziert werden konnten. Einige Laugungen mit Schwefelsäure zeigten einen feinkörnigen weißen Niederschlag, welcher sich als Calciumsulfat herausstellte. Bei hohem Feststoffeinsatz zeigt sich nach einigen Tagen Lagerung der Proben eine orangene Trübung, die auf das Ausfällen von Eisen zurückgeführt werden kann.

Bei den wichtigsten, nicht aufgeführten weiteren Elementen liegt das Ausbringen von Aluminium und Silizium über alle Versuche relativ konstant bei 20 - 30 bzw. 1 - 6 %. Das Ausfällen von Kieselgel wurde bei keinem Versuch beobachtet. Der Austrag von Calcium ist mit 40 - 100 % stark von verschiedenen Faktoren abhängig. Insgesamt liegt das Ausbringen bei HCl und bei dem ungeglühten Material deutlich höher. Dies könnte an der partiellen Umwandlung von vorhanden Ca-Mineralen (nach Hagni et al. [196] möglicherweise zu CaSO_4) während des Röstens und der höheren Aggressivität von HCl gegenüber den Carbonaten liegen. Bei Mangan wurde bei allen Versuchen mit geglühtem Material ein Ausbringen von 60 - 70 % festgestellt, beim ungeglühten liegt es mit 80 - 100 % deutlich höher. Bei allen Versuchen lag das Barium-Ausbringen unter 0,2 %.

Der WKR Cobalt konnte vorrangig bei den geglühten Proben in die Lösung überführt werden (2 - 20 % ohne Glühen), was daran liegen dürfte, dass das Cobalt (sowohl als Spurenelement als auch in eigenen Mineralphasen) stark mit Pyrit vergesellschaftet ist und der Pyrit durch das Rösten zerstört wird [115, 196]. Weiterhin wird nach dem Rösten auch ein größerer Anteil des Eisens aufgelöst. Das Cobalt-Ausbringen steigt mit einem geringeren Feststoff- und höheren Säureeinsatz. Das Ausbringen ist mit H_2SO_4 etwas höher als mit HCl. Die besten gemessenen Werte ergaben sich mit ca. 75 % bei 100 g/l Feststoff und 3 mol/l H_2SO_4 .

Das höchste Ausbringen von Indium mit ca. 60 % wurde bei den Versuchen mit einem geringen Feststoffanteil und ohne Glühen erreicht. Insgesamt konnte damit keine befriedigende Laugung erreicht werden. Das Ausbringen von Indium liegt nach dem Rösten bis auf einzelne, auf Messungenauigkeiten zurückzuführende Ausreißer (Konzentration mit 12 ppm im Feststoff sehr niedrig) 20 % niedriger. Dies kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass sich beim Rösten InO_3 bildet, das gegenüber Säuren relativ stabil ist [216]. Durch eine Erhöhung des Feststoffeinsatzes von 100 auf 300 g/l sinkt das Ausbringen von Indium im Durchschnitt um rund 20 %.

Das Ausbringen des Störstoffs Eisen schwankt mit 5 - 60 % stark in Abhängigkeit von den gewählten Parametern. Da Eisen den größten Bestandteil darstellt, ist hier eine gute Wahl der Parameter besonders wichtig. Die geringste Auslaugung (< 10 %) konnte bei Laugungen mit einem höheren Feststoffeinsatz von 300 g/l festgestellt werden. Durch das Rösten steigert sich die Auslaugung des nun in Fe_xO_y vorliegenden Eisens besonders bei höherem Säureeinsatz stark (3 - 6 - fache Auslaugung). Außerdem zeigt sich beim Eisen ein starker Unterschied beim gerösteten und ungerösteten Material im zeitlichen Verlauf des Ausbringens (siehe Diskussion des zeitlichen Verlaufs unten). Das Ausbringen unterscheidet sich mit HCl und H_2SO_4 nur wenig.

Blei wird wie erwartet durch die Umwandlung und Passivierung zu PbSO_4 in den Laugungen mit Schwefelsäure nicht ausgetragen. Bei einer Umwandlung von PbS zu PbSO_4 und Pb_xO_y durch Rösten

wird Blei auch für HCl praktisch unlöslich, sodass das Ausbringen bis auf den Versuch mit viel Säure und wenig Feststoff sehr niedrig ist [88, 205, 216]. Die restlichen Versuche erreichten mit 20 - 40 % jedoch auch nur ein geringes Ausbringen. Blei kristallisierte in einigen Versuchen direkt nach dem Laugen und während des Abkühlens wieder als Chlorid aus. Es wird als unwahrscheinlich angesehen, dass dieser Effekt jedoch technisch genutzt werden kann. Blei wird im Kontext dieser Laugungen eher als Störstoff angesehen, da das Ausbringen gering ist und die Gewinnung/Beseitigung weitere Aufbereitungsschritte erfordern würde.

Das Rösten scheint auch beim Kupfer einen großen Unterschied zu machen, da Kupfer ohne Rösten besser durch HCl und mit Rösten besser durch H_2SO_4 aufgenommen wird, sowie das Ausbringen allgemein höher liegt. Es erreicht bis zu 87 % bei 3 mol/l Säureeinsatz. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei Zink, wobei das Ausbringen allgemein etwas höher liegt und teilweise 90 % überschreitet.

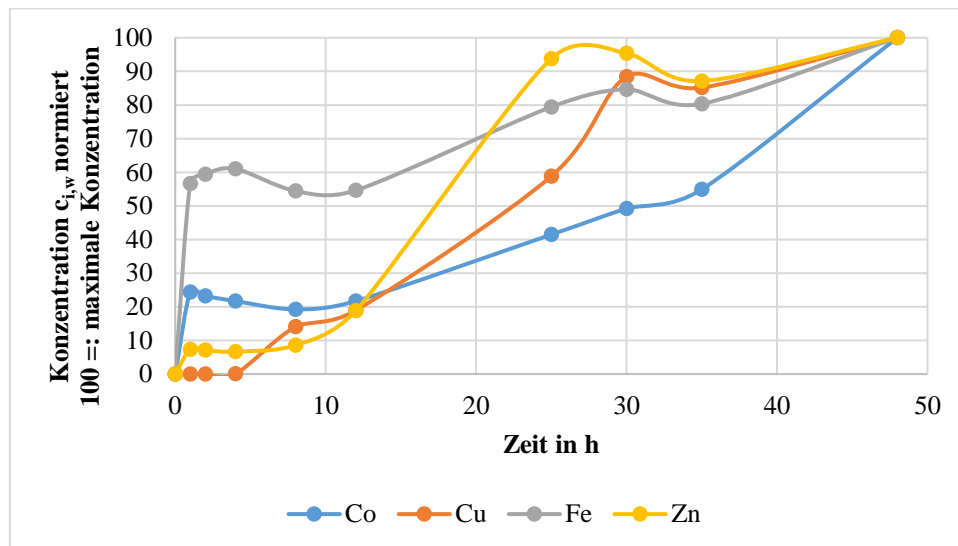


Abbildung 125: Zeitlicher Verlauf der atmosphärischen Laugung mit 1 mol/l HCl und 100 g/l FS (nicht geröstet)

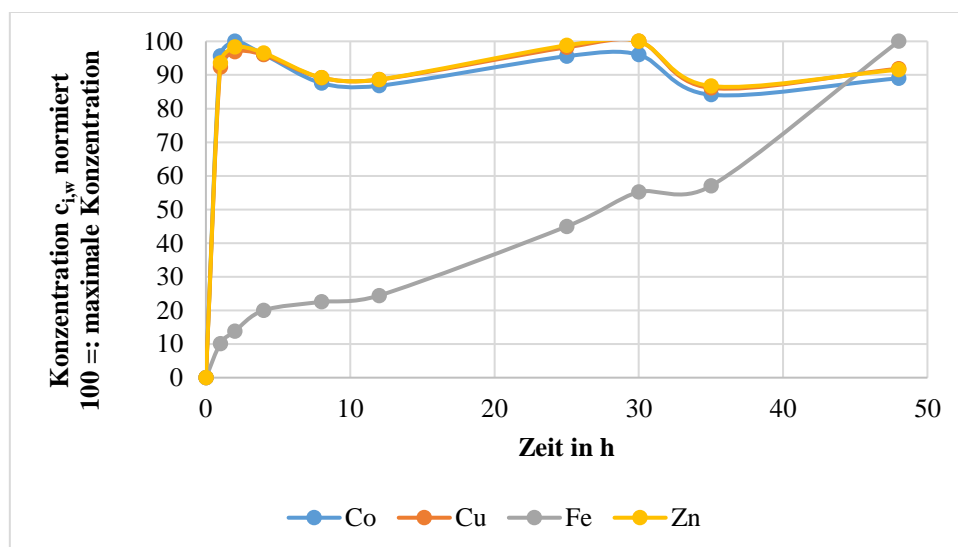


Abbildung 126: Zeitlicher Verlauf der atmosphärischen Laugung mit 1 mol/l H_2SO_4 und 100 g/l FS (geröstet)

Bemerkenswert ist der zeitliche Verlauf der Laugungen mit geröstetem und ungeröstetem Material. Abbildung 125 f. stellen den zeitlichen Verlauf der normierten Konzentration (1=: maximale Konzentration) von den Zielmetallen sowie Eisen in der Lauge dar.

Die Analysen zeigten deutlich, dass das sulfidische Eisen deutlich schneller in Lösung geht als das oxidierte, während es bei den Wertstoffen der genau umgekehrte Fall ist. Ebenso ist die Laugung mit dem gerösteten Sulfid-Konzentrat deutlich schneller abgeschlossen als beim ungerösteten. Durch eine kurze Laugedauer (ca. 2 h) kann daher das Eisenausbringen deutlich (- 80 %) gesenkt werden.

Die Schwankungen im Verlauf der gemessenen Metallkonzentrationen können vermutlich auf Ungenauigkeiten bei der Messung oder Versuchsdurchführung sowie Ausfällungen erklärt werden.

Es zeigt sich deutlich, dass bei einem hohen Ausbringen der Zielelemente auch viel Eisen ausgelaugt wird, sodass diese aufgrund der hohen zu erwartenden Kosten für die Entfernung des Eisens wirtschaftlich nicht sinnvoll verwertbar sind. Es muss also vermutlich ein Kompromiss zwischen dem Ausbringen der Zielelemente und des Eisens gefunden werden. Hierfür bieten sich die Laugungen an, die keinen der rot eingefärbten Bereiche in der Tabelle einschließen. Als prinzipiell geeignet wurde daher die Laugungen mit 1 mol/l Säure, 100 g/l Feststoff und geglühtem Material identifiziert. Von diesen wiederum wird im Folgenden vorrangig die Laugung mit H_2SO_4 weiterverfolgt, da bei dieser weitere Aufbereitungsschritte durch eine hohe Bleikonzentration vermieden werden können, H_2SO_4 in der Praxis deutlich günstiger ist und H_2SO_4 bei der Umsetzung einer Schwefelsäuregewinnung als Nebenprodukt des Prozesses ohnehin anfällt. Positiv ist, dass bei den gewählten Parametern der Säureeinsatz relativ gering ist. Negativ für eine Umsetzung wirkt sich jedoch der geringe Feststoffeinsatz aus, der den Durchsatz einer potenziellen Anlage senken würde.

Der Laugungsrückstand nach Rösten und Laugung besteht laut RDA größtenteils aus Pyrit, Baryt, Anglesit (PbSO_4) und Silikatverbindungen (v.a. Quarz; siehe Abbildung A 25). Die Untersuchung mit der Mikrosonde zeigt, dass die Cobalt-Arsen-Phasen, die vorher häufig zusammen mit den Pyrit-Framboid-Strukturen aufgelöst worden sind (siehe Abbildung A 10). Weiterhin ist eine starke Veränderung der meisten Mineraloberflächen durch das Rösten und Laugen zu beobachten. Verbleibendes Zink und Kupfer liegen meist eingeschlossen oder in relativ großen Partikeln vor.

8.4.3 Ansätze zur Gewinnung der Zielstoffe

Zur Einordnung der Gewinnung der Zielstoffe soll an dieser Stelle zunächst die Laugenzusammensetzung dargestellt und diskutiert werden. Im Folgenden werden dann die prinzipiellen Gewinnungsrouten vorgestellt und einzelne Versuche beschrieben.

Die entstehende Lauge ist sehr sauer (pH ca. 0,8) und aufgrund des geringen Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnisses relativ dünn. Tabelle 40 enthält für die oben ausgewählte Laugung die Metallkonzentrationen in der Lösung sowie das Ausbringen in der Laugung.

Tabelle 40: Konzentration der Elemente in der Lösung (gerundet) bei 1 mol/l H₂SO₄, 100 g/l FS, 80 °C, 48 h Laugung sowie geröstetem Einsatzmaterial. Ausbringen in Klammern. Angabe ohne Verdünnung durch Analyse

Wichtigsten Metalle der Sulfide	Cu	Fe	Pb	Zn	
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
	370	3481	9	3467	
	(76,9 %)	(12 %)	(0,2 %)	(82,4 %)	
Matrix- Elemente	Al	Ca	Mn	Si	Ba
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
	297	865	328	74	2
	(23 %)	(78,3 %)	(67,5 %)	(2,7 %)	(0,1 %)
Pot. Wertstoffe in Spuren	Co	Ga	In	Sb	
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
	39	0,5	1	4	
	(64,9 %)	(36,2 %)	(37,1 %)	(7,4 %)	
Pot. Schad- stoffe in Spuren	As	Tl	<div>Element</div> <div>Einheit</div> <div>Konz. in Lösung</div> <div>(Ausbringen)</div>		
	mg/l	mg/l			
	127	11			
	(59,3 %)	(68,1 %)			

In der Lösung werden nach der Laugung für Eisen und Zink die mit ca. 3500 mg/l höchsten Konzentrationen gemessen. Die Konzentration der weiteren Zielstoffe Kupfer, Cobalt und Indium ist mit 370, 39 bzw. 1 mg/l deutlich geringer. Viele unerwünschte Elemente wie Aluminium, Calcium, Mangan, Silizium und Arsen haben eine deutlich höhere Konzentration als die WKR. Zwar würde die Konzentration der Zielstoffe im Falle einer weiteren Optimierung und der Umsetzung von Standardverfahren wie der Laugung im Gegenstrom deutlich steigen, allerdings beträfe dies vermutlich ebenso die Störstoffe.

Zur Gewinnung der Zielstoffe müsste ein geeigneter Einschleusungspunkt in bestehende Prozesse für die vorliegende schwangere Lauge gefunden werden. Hierfür kommt prinzipiell die Kupfer- und Zink-Gewinnung in Frage, welche in Abschnitt 8.4.3.1 diskutiert werden soll. Es könnte aus der Lauge durch Fällung ein Produkt erzeugt werden, welches an alternativen Einschleusungspunkten in die oben genannten Gewinnungsprozesse für Kupfer und Zink eingesetzt wird, wie in Abschnitt 8.4.3.2 dargelegt wird. Falls der Gehalt der Zielstoffe zu niedrig ist, könnte eine ionenselektive Anreicherung die Konzentration so stark anheben, dass eine Einspeisung dann möglich ist, wie in Abschnitt 8.4.3.2 diskutiert wird.

8.4.3.1 Einschleusung in die bestehende Zink- und Kupfer-Gewinnung

In diesem Abschnitt werden im Folgenden zunächst kurz die wesentlichen Schritte der Kupfer- und Zink-Gewinnung benannt und danach potenzielle Einschleusungspunkte für die oben beschriebene Lauge diskutiert.

Bei der Kupferherstellung gibt es prinzipiell zwei wichtige Verfahrensrouten. Sulfidische Kupferkonzentrate werden in der Regel mit einer Kombination aus Pyrometallurgie und Hydrometallurgie zu Kupfer verarbeitet. Hierbei wird vereinfacht ausgedrückt das Kupferkonzentrat zweistufig in einer Schmelze oxidiert, um den Schwefel sowie unedle Störstoffe auszutragen, danach reduziert, um das Kupfer in der Schmelze anzureichern und zu reduzieren. Hiernach wird das sogenannte Anodenkupfer, das bereits zu über 98 % reines Kupfer ist, gegossen, in Säure aufgelöst und durch Elektrolyse weiter aufgereinigt. In dieser Prozessroute, die für den deutlich überwiegenden Teil der globalen Kupferproduktion genutzt wird, wäre die Elektrolyse der einzige Punkt, an dem die Lauge aus dem Prozess oben eingeführt werden könnte. Das Zusetzen der oben genannten Lauge in der letzten Raffinationsstufe würde jedoch einen aufwendigen Reinigungsprozess erfordern und mit großer Sicherheit technisch und ökonomisch unvorteilhaft sein. Weiterhin arbeiten die bekannten Prozesse bei ca. 40 - 50 g/l Cu, sodass das Cu in der Lösung zuvor sehr stark aufkonzentriert werden müsste. [23, 217, 218]

Der zweite Verfahrensansatz ist eine Gewinnung von Kupfer aus der wässrigen Phase und wird im industriellen Maßstab größtenteils für die Verarbeitung von nicht-sulfidischen Kupfererzen (Sekundärmineralisation) genutzt. Diese sind vor allem leicht säurelösliche Kupferhydroxide, -carbonate, -sulfate und -oxide. Abbildung 127 zeigt das typische Fließschema einer hydrometallurgischen Gewinnung von Kupfer nach einer Schwefelsäurelaugung.

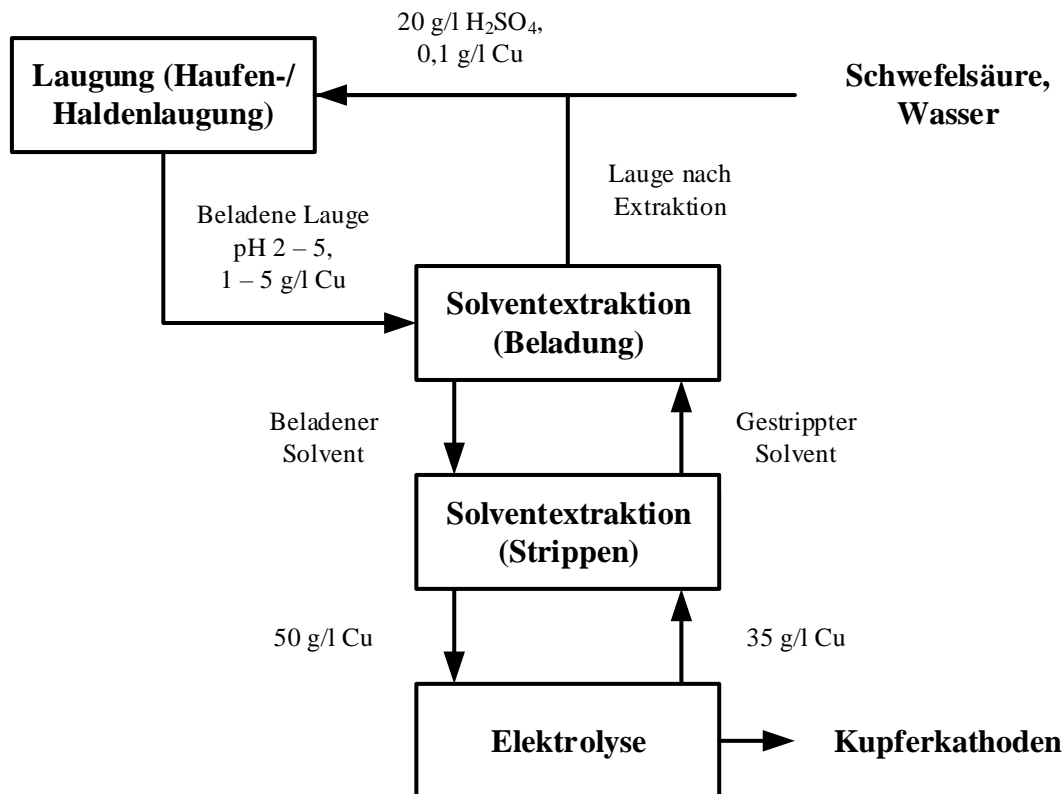


Abbildung 127: Typische, vereinfachte hydrometallurgische Kupfergewinnung durch Schwefelsäure. Eigene Abbildung auf Basis von Lossin [217]

Das Kupfer in der Lösung wird nach der Laugung in der Regel mit Solventextraktion (verschiedene Chemikalien wie LIX oder MOC) aufkonzentriert sowie von den vorhandenen Störstoffen befreit und danach in einer Elektrolyse reduziert. Im Vergleich mit der oben hergestellten Lauge (370 mg/l Cu) ist die Konzentration bei industriellen Prozessen mit 1 - 5 g/l Cu deutlich höher. Außerdem würde im Falle der vorliegenden Lauge und aufgrund des hohen Zink- und Eisengehalts eine vorgeschaltete Reinigung notwendig sein, die den Prozess vermutlich unprofitabel macht. Außerdem würde dieses Verfahren in der Nähe des Bollrichs nicht eingesetzt, sodass eine Einspeisung in diese Verfahrenskette zwar möglich, aber aus logistischen Gründen schwierig ist. [87, 217, 218]

In der Primärindustrie wird Cobalt, das häufig zusammen mit Kupfer vorkommt, in der Regel aus der Zellsäure gewonnen in welchem es sich anreichert. Hierbei werden Laugen mit bis zu 20 g/l Cobalt erreicht. Die Abtrennung erfolgt durch Solventextraktion (bei der hydrometallurgischen Route auch direkt aus der Lauge möglich) oder eine mehrstufige Gewinnungsfällung [218–220].

Vom Prinzip her ist die Lauge auf den ersten Blick am ehesten für eine Prozessroute der Zinkgewinnung geeignet, da die Konzentration von Zink deutlich höher als die von Kupfer ist. Zinkmetall wird heutzutage aus Erzen größtenteils hydrometallurgisch gewonnen und danach pyrometallurgisch weiterverarbeitet (95 % im Jahre 2015). Die einzige deutsche Zinkhütte, die diesen Prozess umsetzt, befindet sich in Nordenham bei Bremen. Der Prozess läuft hierbei wie folgt ab [221]:

- Rösten der sulfidischen Erze (entfällt bei Direktlaugung und Zinkoxiden/ -carbonaten)
- Laugung
- Laugenreinigung
- Elektrolyse
- (Pyrometallurgische) Weiterverarbeitung

Ideal wäre eine direkte Einführung in die Elektrolyse. Allerdings ist die Konzentration von Zink für die konventionelle Zinkelektrolyse eher gering (55 - 75 g/l) [222]. Nach eigenen Erkundigungen auf dem nationalen Markt wäre jedoch auch eine Einspeisung bei deutlich niedrigeren Zn-Gehalten möglich, obgleich Logistikkosten stark ins Gewicht fallen würden und die Lauge frei von Störstoffen sein müsste [197]. Neben der geringen Zink-Konzentration werden einige der anderen, ebenfalls gelaugten Elemente störende Effekte erzeugen oder zu höheren Abwasserbehandlungskosten führen. Besonders anfällig ist die Zink-Elektrolyse, welche mit einem Anteil von ca. 80 % des Energieverbrauchs in einer hydrometallurgischen Zinkgewinnungsanlage ein starker Kostentreiber darstellt. Die Verunreinigungen können dazu führen, dass die Stromausbeute sowie Produktqualität deutlich absinkt und negative Effekte auf die Elektroden haben. Besonders störend sind Elemente, die elektrochemisch edler als Zink sind und somit bei der Elektrolyse eher abgeschieden werden [221].

Zur Einordnung der Metallkonzentrationen der vorliegenden Lauge sind in Tabelle 41 Angaben für die maximale Störstoffkonzentration in verschiedenen Zinkelektrolysen nach Tozawa et al. sowie Schwab et al. angegeben. In der äußersten Spalte rechts sind zum Vergleich einige Werte aus der oben benannten Lauge eingetragen.

Tabelle 41: Verschiedene Störstoffe und deren Grenzwerte in verschiedenen Zinkelektrolysen nach Tozawa et al. sowie Schwab et al. [221, 223]

Störstoff in mg/l	Mathewson's Zinc	Japan (Ø)	Hoboken- Overpelt	Cominco	National Zinc	Port Pirie	Schwab [221]	Beispiel- Lauge
Cu		0,1	0,2		0,1	0,15		370
Cd	0,2	0,1	1,0	0,3	2,3	0,35	0,2	4,3
Co	1	0,1	1,0	0,3	0,7	0,05	0,25	39
Ni	0,1	0,1	0,05		0,3	0,05	0,1	0,05
Fe		1	20	5	0,1	8,0	10	3481
As	4		0,02		0,01	0,01	0,005	127
Sb	0,02		0,02	0,03	0,012	0,025	0,005	4
Ge	0,01		0,02	0,03	0,010	0,003	0,003	<0,025
Te	0,005				0,017		0,005	8,3
Tl			1		17			11
F	2			10	0,4			<1
T-Cl				50	100			<1

Die Tabelle illustriert, dass nahezu alle gemessenen Werte über den Anforderungen der Zinkelektrolyse liegen. Es wird also deutlich, dass die vorliegende Lauge in Bezug auf Zink zwar relativ dünn, jedoch trotzdem stark mit Störstoffen belastet und nicht direkt in konventionellen Gewinnungsprozessen eingesetzt werden kann. Weitere hydrometallurgische Aufbereitungsmaßnahmen sind also zwingend erforderlich.

Die Aufbereitung der Laugung in der Zinkgewinnung umfasst in der Regel vor allem die Fällung des Eisens als massenmäßig wichtigstem Störstoff (häufig als Jarosit, teilweise bereits in der Laugung, siehe Tabelle 36) und die Fällung aller weiteren unerwünschten Elemente in der eigentlichen Laugenreinigung [221, 223]. Auf die Eisenfällung soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, da sie industrieller Stand der Technik ist und das Augenmerk auf den weiteren Zielstoffen Kupfer und Cobalt liegt.

Vereinfacht gesagt ist es Ziel der Laugenreinigung alle Metalle zu entfernen, die elektrochemisch edler als Zink sind, d.h. ein höheres Standardelektrodenpotential (-0,76 V) besitzen, da diese in der Elektrolyse vor dem Zink abgeschieden werden oder anderweitig einen negativen Einfluss haben [87, 88]. Es handelt sich hierbei vorrangig um die Elemente, die auch in der Tabelle oben genannt sind. (Erd-)Alkali-Metalle stören den Prozess nicht wesentlich, da sie ein niedrigeres Standardelektrodenpotential aufweisen [88]. Die gängige Laugenreinigung in der zinkproduzierenden Industrie ist in Abbildung 128 dargestellt.

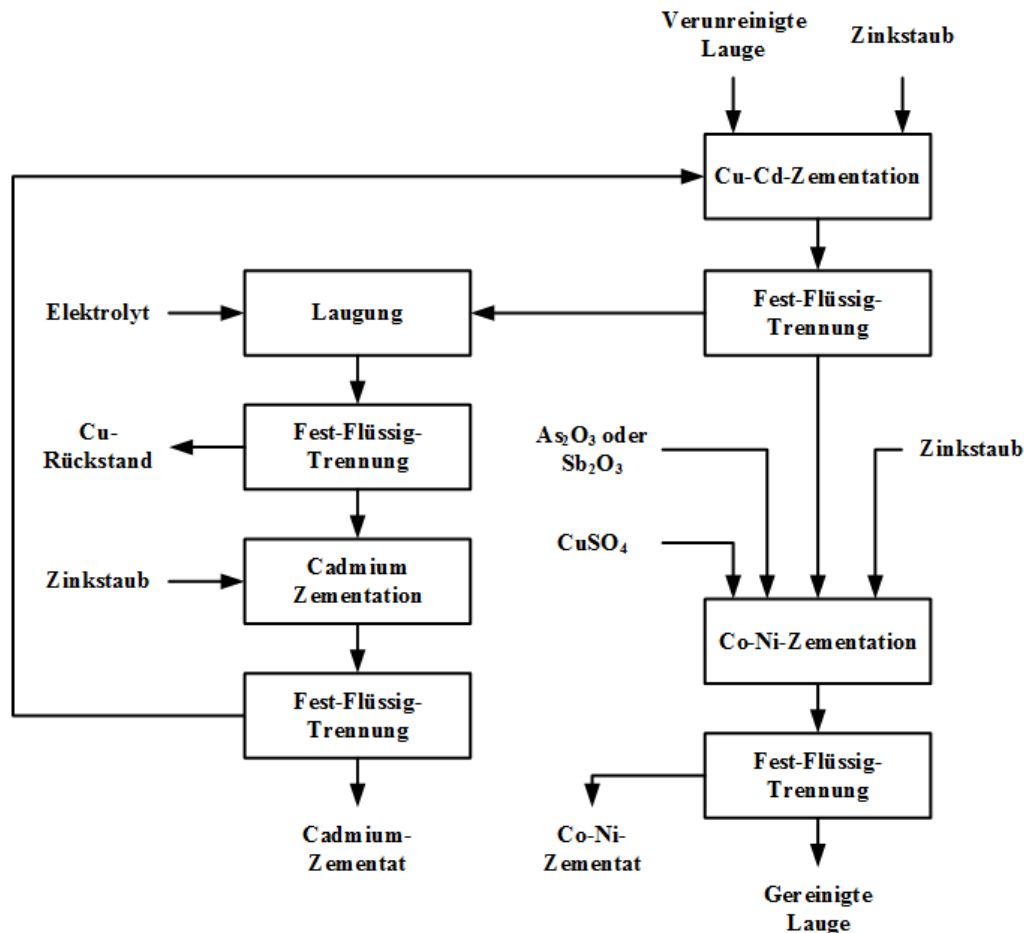


Abbildung 128: Vereinfachtes Fließbild der Laugenreinigung in der zinkproduzierenden Industrie nach dem Vielle-Montagne-Prozess. Eigene Abbildung nach Schwab et al. [221]

Wie die Abbildung zeigt, wird die Laugenreinigung vor allem durch Zementation mit Zink und einer unterstützenden Fällung mit Antimon- oder Arsen trioxid erreicht. Die Zementation mit Zink bietet den Vorteil, dass das Zink in der Elektrolyse zurückgewonnen wird und genau die in der Elektrolyse störenden Elemente mit einem höheren Standardelektrodenpotential abgeschieden werden. Zunächst werden durch Zugabe von Zinkstaub Kupfer und Cadmium sowie einige weitere Nebenelemente wie Thallium ausgefällt. Cobalt und Nickel werden in diesem Verfahrensschritt nur teilweise ausgefällt, obwohl sie leicht edler als Cadmium sind, da die niedrige Temperatur (60 - 65 °C) sowie die ausgefallenen Zink-Kupfer-Cadmium-Partikel die Fällung hemmen [221, 224]. Das Präzipitat wird abgetrennt und mit Elektrolytlösung gelaugt, wobei das edlere Kupfer im Filterkuchen zurückbleibt und Cadmium wieder aufgelöst wird. Durch eine mehrstufige Fällung kann auch direkt ein Kupferprodukt erzielt werden. Das Kupfer liegt als Metall in einem hochwertigen Produkt vor, weist aber in der Regel noch einige Verunreinigungen auf [221].

In einem zweiten Schritt werden Cobalt und Nickel durch Zinkstaub bei etwas höheren Temperaturen ausgefällt. Hierfür wird zusätzlich CuSO_4 als Aktivator sowie häufig auch Antimon- oder Arsen trioxid als zusätzliches Fällungsmittel benötigt. [221, 223, 225]. Bei einer Schwefelsäuregewinnung (siehe 8.3)

könnte ggf. das entstehende Arsentrioxid zur Fällungsunterstützung genutzt werden und so eine teure Entsorgung umgangen werden. Hierfür werden jedoch weitere Untersuchungen benötigt.

Das resultierende Präzipitat ist ein Gemisch aus metallischem Zink, Resten von Kupfer, Nickel und Cobalt sowie CoAs_x (bei Fällung mit Arsen), das prinzipiell weiterverarbeitet werden kann. Die genannten Reinigungsfallungen werden aus mehreren Gründen in der Praxis teilweise in geänderter Reihenfolge durchgeführt. Hierzu zählen unterschiedliche Zielprodukte und Ausgangskonzentrationen bei der Laugenreinigung, die toxische Wirkung von Arsenwasserstoff, das während der Fällung austreten kann sowie historische Entwicklungen [23, 87, 205, 221, 223].

Durch die genannte Laugenreinigung kann davon ausgegangen werden, dass die oben identifizierten Störstoffe (Tabelle 41) für die Zink-Elektrolyse allesamt entfernt werden können. Weiterhin würden die Zielstoffe Kupfer und Cobalt in Fraktionen überführt, die eine prinzipielle Verwertung ermöglichen würden.

Indium wird in machen Zinkhütten nach der Eisenfällung und vor der sonstigen Laugenreinigung durch Solventextraktion oder Ionenaustausch zurückgewonnen. Jedoch ist dies erst bei deutlich höherem Indiumgehalt als in der vorliegenden Lauge der Fall. [197, 218].

Es lässt sich zusammenfassen, dass sowohl bei der hydrometallurgischen Kupfer- als auch der Zink-Herstellung potenzielle Verfahrensstufen identifiziert werden konnten, in denen die erzeugte Lauge eingeführt werden könnte. In beiden Fällen ist die Konzentration des jeweiligen Hauptelements jedoch deutlich unter den Mindestanforderungen für eine Elektrolyse und einige Störstoffe müssten zunächst entfernt werden. Der konventionelle Gewinnungsprozess von Zink würde sowohl eine Entfernung der Störstoffe als auch eine Überführung von Cobalt und Kupfer in prinzipiell verwertbare Fraktionen ermöglichen. Jedoch ist in der näheren Umgebung des BT BO keine Zinkhütte mit entsprechenden Verfahren angesiedelt, sodass bei einer tatsächlichen Einspeisung große Logistikkosten entstehen würden. Ein Neubau dieser komplexen Anlage würde vermutlich aufgrund der hohen Investitionskosten sowie dem begrenzten Bergeteichmaterial keinen Sinn ergeben.

8.4.3.2 Fällung der Zielstoffe

In diesem Abschnitt soll kurz diskutiert werden, ob sich einfache und sinnvolle Maßnahmen ergreifen lassen, mit denen die Zielstoffe ausgefällt und damit in ein Zwischenprodukt überführt werden können, die an anderen Einschleusungspunkten in die oben genannten oder auch andere Metallerzeugungsverfahren eingespeist werden können. Ein weiterer Vorteil von Feststoffen ist, dass im Falle einer Umsetzung die Feststoffe deutlich günstiger zu den metallerzeugenden Betrieben transportiert werden könnten als eine (möglicherweise auch angereicherte) Lauge. Da die Werthaltigkeit der Zielstoffe aber relativ gering ist und durch Fällung nur Zwischenprodukte erzeugt werden können,

werden aufwendige Fällungsverfahren ausgeschlossen. Es wird keine eigenständige Indium-Fällung betrachtet, da die Konzentration von Indium in der Lauge mit ca. 1 mg/l sehr niedrig ist.

Da bei den verschiedenen Gewinnungsfällungen der pH-Wert eine wichtige Rolle spielt, soll zunächst eine Abschätzung des relevanten pH-Bereichs dargestellt werden. Die Fällung über den pH-Wert erfolgt über die Bildung von Hydroxiden, die generelle Formel lautet [87]:



Abbildung 129 stellt die Löslichkeit verschiedener Metalle in Abhängigkeit vom pH-Wert dar

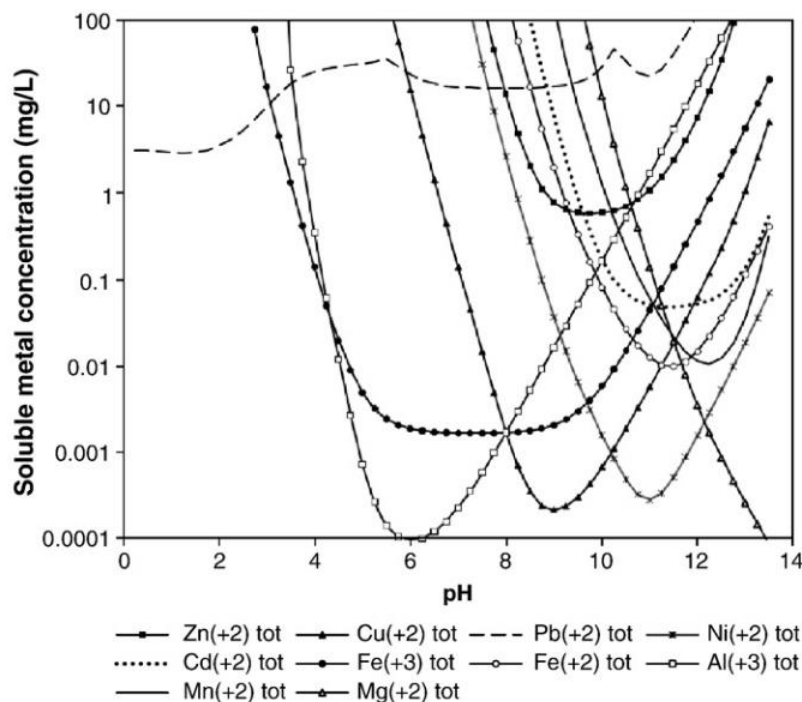


Abbildung 129: Lösliche Metallkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert. Bildzitat aus [226]

Es wird deutlich, dass ein Großteil des Eisens als Hauptverunreinigung je nach Oxidationsstufe bei pH-Werten zwischen 3 und 6 ausfällt, weswegen die kontrollierte Eisenfällung so eine wichtige Rolle in der Hydrometallurgie einnimmt (siehe Tabelle 36). Da die Eisenfällung zur Vereinfachung der durchzuführenden Prozesse vermieden werden sollte, werden im Folgenden vorrangig Fällungen (und ionenselektive Verfahren) ausgewählt, die bei pH-Werten unter 3 operieren.

Es konnte gezeigt werden, dass ein Zn-Cu-Co-Mischhydroxid bei pH 8 ausfällt, das jedoch auch einige Verunreinigungen enthält. Dieses Produkt könnte nach dem Aufnehmen der Hydroxide in Säure in verschiedene Prozessketten (Kupfer, Zink, Cobalt-Nickel) eingespeist oder separat weiter aufbereitet werden. Allerdings muss hierfür zwingend zuerst eine Eisenfällung durchgeführt und eine große Menge Neutralisationsmittel zugeführt werden.

Es ist prinzipiell auch möglich, Cobalt durch den Einsatz von Oxidationsmittel von der normalerweise vorliegenden zwei- in die dreiwertige Form zu bringen, wodurch dann, bereits im sauren Milieu, $\text{Co}(\text{OH})_3$ ausfällt. Allerdings ist bekannt, dass für die Fällung von Cobalt bessere Ergebnisse im leicht sauren bis neutralen Milieu erzielt werden. Diese Fällungsreaktion wird teilweise zur hydrometallurgischen Trennung von Cobalt und Nickel aus Co-Ni-Lateriten angewendet. Allerdings funktioniert sie nur mit sehr starken Oxidationsmitteln, da das Redoxpotential dieser Reaktion sehr hoch ist (+ 1,75). Das führt neben hohen Kosten dazu, dass in der Praxis zunächst andere Elemente, wie etwa Eisen (+ 0,77) in der Lösung oxidiert werden. Da der Aufwand für die geringe Cobalt-Konzentration in der Lauge sowie die erschwerenden Umstände (erforderliche Eisenfällung oder Oxidation) hoch ist, wird dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt. [88, 218, 227, 228]

Ein Fällungsmechanismus der häufig in der Literatur zu finden ist, ist die Fällung von Kupfer und Zink als Sulfid. Da Kupfer- und Zink-Sulfide die wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Kupfer- und Zink-Gewinnung sind, können sie gut wieder in die jeweiligen Prozesse eingeführt werden. Allerdings ist der Wert der Sulfide vergleichsweise niedrig, weil sie, wie auch die jeweiligen Erzkonzentrate, den gesamten, oben beschriebenen Metallherstellungsprozess durchlaufen müssen. Wichtige Fällungsmittel sind H_2S , NaHS und Na_2S . [23, 87, 226]

Der generelle Fällungsmechanismus lautet wie folgt:



Abbildung 130 zeigt analog zur Abbildung oben die Löslichkeit verschiedener Metalle in Abhängigkeit des pH-Werts bei der Fällung als Sulfid an.

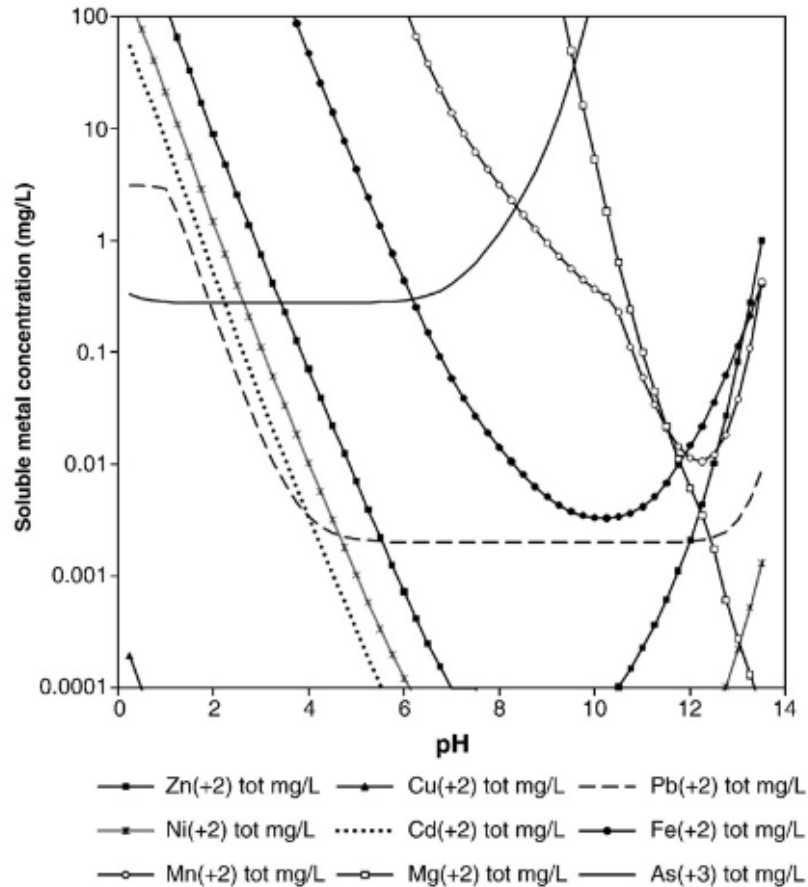


Abbildung 130: Lösliche Metallkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert bei der Fällung als Sulfid. Bildzitat aus [226]

Eisen (vor allem in zweiwertiger Form) als wichtigster Störstoff fällt bereits im sauren Bereich aus, wobei sich die quantitative Fällung erst im schwach sauren bis neutralen Bereich einstellt. Bezogen auf die Wertestoffe kann einzig und allein Kupfer bei einem niedrigeren pH-Wert als Fe gut ausgefällt werden. Abbildung 131 zeigt die Fällung von Kupfer im stark sauren Milieu mit Na_2S .

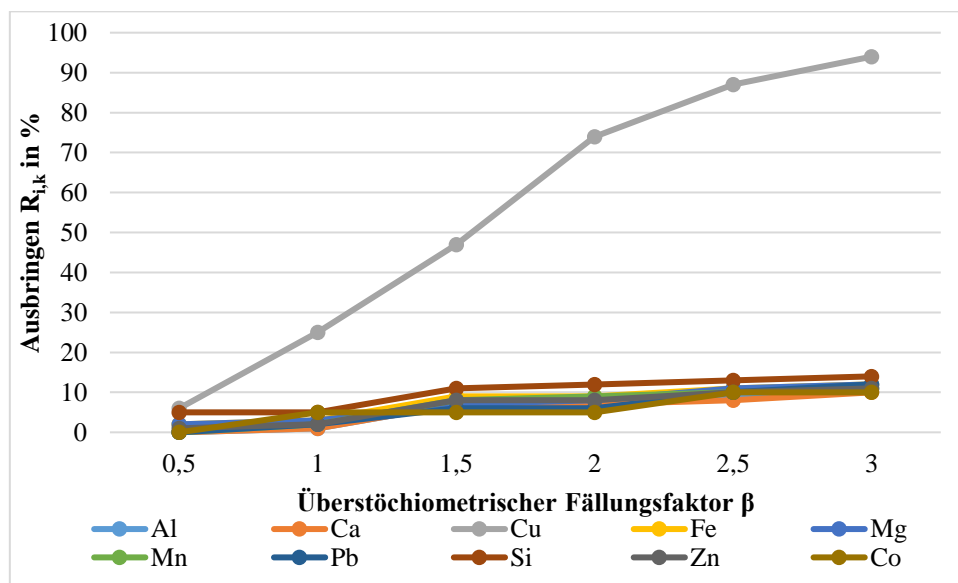


Abbildung 131: Sulfid-Fällungsreihe an einer erzeugten Ausgangslösung mit Na_2S in Abhängigkeit von β bei Raumtemperatur, 30 Minuten, pH 0,7 und 250 U/min

Es konnte gezeigt werden, dass Kupfer bei einem überstöchiometrischen Fällungsfaktor von 2,5 - 3 relativ selektiv und vollständig direkt aus der Ausgangslösung ausgefällt werden kann. Das Ausbringen der anderen Elemente liegt bei ca. 10 %. Da diese jedoch teilweise deutlich konzentrierter in der Lösung vorliegen, fällt deutlich mehr Eisen (Faktor 4) und Zink (Faktor 2) als Kupfer aus. In einer ähnlichen Dimension wie Kupfer bewegen sich in Bezug auf die absolut ausgefallte Menge Magnesium, Mangan, Aluminium und Calcium. Da viele dieser Elemente in diesen Regimen keine Sulfide bilden, ist von einer Co-Fällung auszugehen.

Es ist denkbar, eine gestufte Ausfällung von Kupfer und Zink anzustreben, wie sie z.B. von Chen et al. ebenfalls für die Wiederaufbereitung von Bergeteichmaterial vorgeschlagen haben [229]. Sie basiert auf einer Eisenfällung mit einer gestuften, anschließenden Sulfid-Fällung von Kupfer, Zink und Mangan. Zink fällt im schwach sauren bis schwach alkalischen als Sulfid aus, wodurch eine große Menge an Base zugesetzt werden muss.

Die Ausfällung von Cobalt als Sulfid ist möglich und könnte mit der Ausfällung von Zink im alkalischen Bereich verbunden werden. Cobalt kann theoretisch schon bei deutlich niedrigeren pH-Werten als Sulfid ausgefällt werden, wie z.B. Vemic et al. in ihren Untersuchungen zeigten [230]. Ihnen gelang bereits bei einem pH-Wert von 1 eine hohe Abtrennung von Co aus einer wässrigen Metallsalz-Lösung durch Na_2S . Allerdings dauerten die Versuche lange (75 Minuten), wurden mit sehr hohem Fällmitteleinsatz ($\beta = 10$) durchgeführt und es lagen keine hinderlichen Verunreinigungen in der Lauge vor. Die Autoren mussten z.B. feststellen, dass bereits geringe Mengen an gelöstem Zink die Fällung von Co stark einschränken. [230]

Eine weitere Möglichkeit zur Fällung des elektrochemisch edlen Kupfers (und unter Umständen auch des weniger edlen Cobalts) ist die Zementation. Sie, wie auch die Fällung durch Arsen- bzw. Antimontrioxid wurde im Rahmen der Laugenreinigung in der Zinkindustrie oben bereits erklärt. Eigene Untersuchungen konnten belegen, dass sich wie zu erwarten Kupfer gut, Cobalt ohne die Zugabe von Arsentrioxid jedoch nur schlecht durch Zementation/Fällung aus der erzeugten Lauge entfernen lässt.

In der Literatur lassen sich viele weitere Fällungsmethoden für Kupfer, Zink und Cobalt wie die Fällung von Carbonaten oder Phosphaten, mit organischen Chemikalien und adsorptive Fällungen finden, die aber für die vorliegende Lauge aufgrund des teilweise großen Aufwands nicht sinnvoll sind [23, 217, 221, 231–233].

Es lässt sich konstatieren, dass eine direkte Rückgewinnung durch Fällung aufgrund der oftmals nötigen Eisenfällung vorrangig für die Fällung von Kupfer (als Sulfid oder durch Zementation) relevant sein könnte. Allerdings würde dies verfahrenstechnisch keinen wesentlichen Vorteil gegenüber der

Einspeisung in den hydrometallurgischen Prozess der Zinkindustrie darstellen, da dort ebenfalls das Kupfer abgetrennt wird.

8.4.3.3 Ionenselektive Anreicherung der Spurenelemente In und Co

Die ionenselektive Anreicherung, etwa durch Ionenaustauscher oder Solventextraktion, hat in den letzten Jahrzehnten immer mehr Anwendung gefunden und ist in einigen Rohstoffrouten (z.B. Kupfer, Seltene Erden, Uran) inzwischen ein Standardverfahren. Sie ermöglicht bei geeigneten Bedingungen und Einsatzstoffen die selektive Anreicherung von Metallionen in wässrigen Lösungen durch Solventen oder Harze [23, 87]. Da es durch die Verbreitung der Prozesse viele Publikationen zur ionenselektiven Anreicherung von Zink und Kupfer gibt, soll an dieser Stelle der Fokus auf die WKR Indium und Cobalt gelegt werden. Hierbei wird insbesondere die Anreicherung von Indium untersucht, da für Cobalt in dem oben beschriebenen Prozess bereits ein etablierter Prozesspunkt (Laugenreinigung Zinkindustrie) identifiziert werden konnte, durch welchem Cobalt prinzipiell als verwertbares Nebenprodukt anfällt. Es werden ausschließlich Ionenaustauscherharze behandelt, da bei sehr geringen Konzentrationen Solventextraktionen technisch eher unüblich sind [23, 87].

Zur Untersuchung der Gewinnung von den Spurenelementen In und Co aus der Lösung wurden auf Basis der oben genannten Laugungen Ionenaustauscherharzversuche im sauren Bereich durchgeführt. Zum einen liegt der Einsatzbereich von vielen der gängigen Ionenaustauscherharze im Säuren, was an dem angewendeten Austauschmechanismus liegt (selektive Kationenaustauschreaktion mit H^+ siehe [23, 87, 234]). Zum andern fallen bei höheren pH-Werten bereits die ersten Metallionen aus (teilweise bereits ab 2,5; siehe Abbildung 129). Die Fällprodukte, insbesondere das schlecht filtrierbare und mit großen, adsorptiven Co-Fällungsverlusten verbundene $Fe(OH)_3$, behindern die gezielte Rückgewinnung durch Ionenaustauscherharze erheblich. Daher werden im Rahmen der Untersuchungen nur pH-Werte bis max. 3 eingestellt. [87, 91, 226]

Bei den beschriebenen Versuchen wurden die Grunduntersuchungen anhand von generischen Lösungen mit erhöhten leicht Elementgehalten durchgeführt. Dies liegt an einer einfacheren Analytik und der späten Verfügbarkeit von ausreichend beladener Lauge im Untersuchungszeitraum. Die höheren Werte sind legitim, da in einer technischen Umsetzung die Laugung in der Regel auf hohe Durchsätze und hohe Elementkonzentrationen in den Lösungen optimiert wird (hohe Feststoffkonzentration, Laugung im Gegenstromverfahren). Die Zusammensetzung der genutzten generischen Lösungen findet sich im Anhang in Tabelle A 50. Die Versuchsdurchführung ist in Abschnitt 5.5.6 beschrieben.

Die für die Indiumextraktion untersuchten Ionenaustauscherharze wurden nach einer Literaturrecherche sowie Herstelleranfrage ausgewählt [235, 236]. Ein Augenmerk lag darauf, möglichst unterschiedliche funktionale Gruppen zu integrieren. Die ausgewählten sauren Ionenaustauscherharze sollen möglichst

verschiedene funktionale Gruppen umfassen. Die Harze Purolite D5041 (Sulfonsäure als funktionale Gruppe), Amberlite IRC 748 und Purolite S930 (Iminodiessigsäure), Purolite S957 (Phosphonsäure) und Purolite S950 (Aminophosphonsäure) wurden für die Versuche ausgewählt [234, 236].

Abbildung 132 und Abbildung 133 zeigen die Ergebnisse der Screeningversuche zur Indiumextraktion aus einer H_2SO_4 -Lösung bei 1 und 10 g Ionenaustauscherharz pro 100 ml Flüssigkeit. Bei allen Versuchen fällt in Abhängigkeit des Ionentauschereinsatzes während der Extraktion der pH-Wert aufgrund der Austauschreaktion (M^{x+} gegen $x \text{ H}^+$) ab.

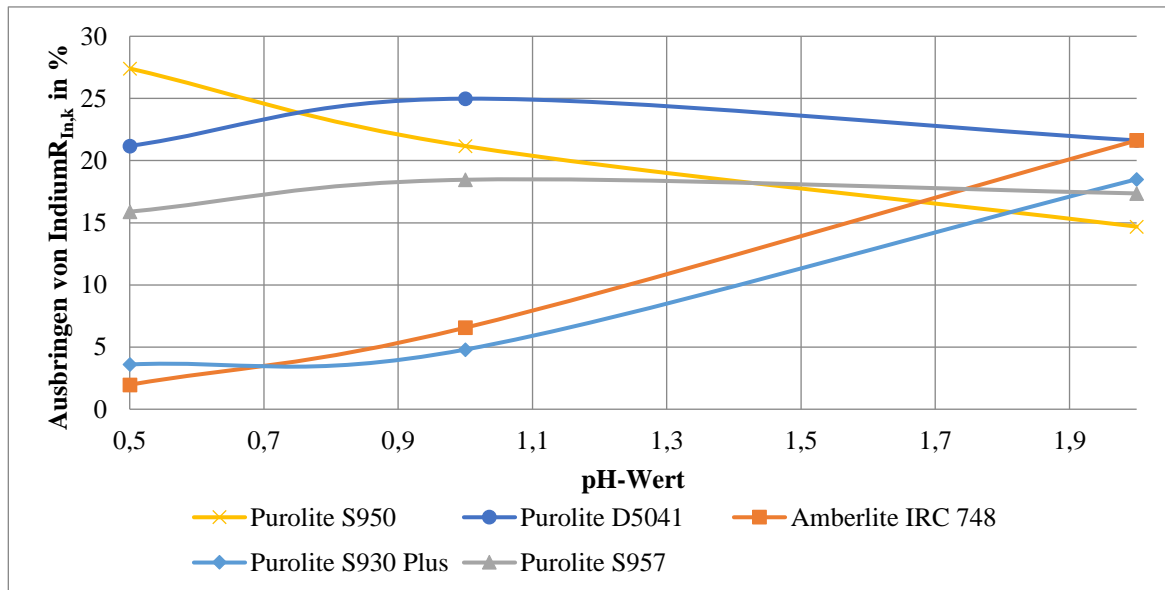


Abbildung 132: Indium-Ausbringen im Ionenaustauscher-Screening bei 1 g/100 ml Harz in Abhängigkeit des pH-Werts aus einer generischen Lösung

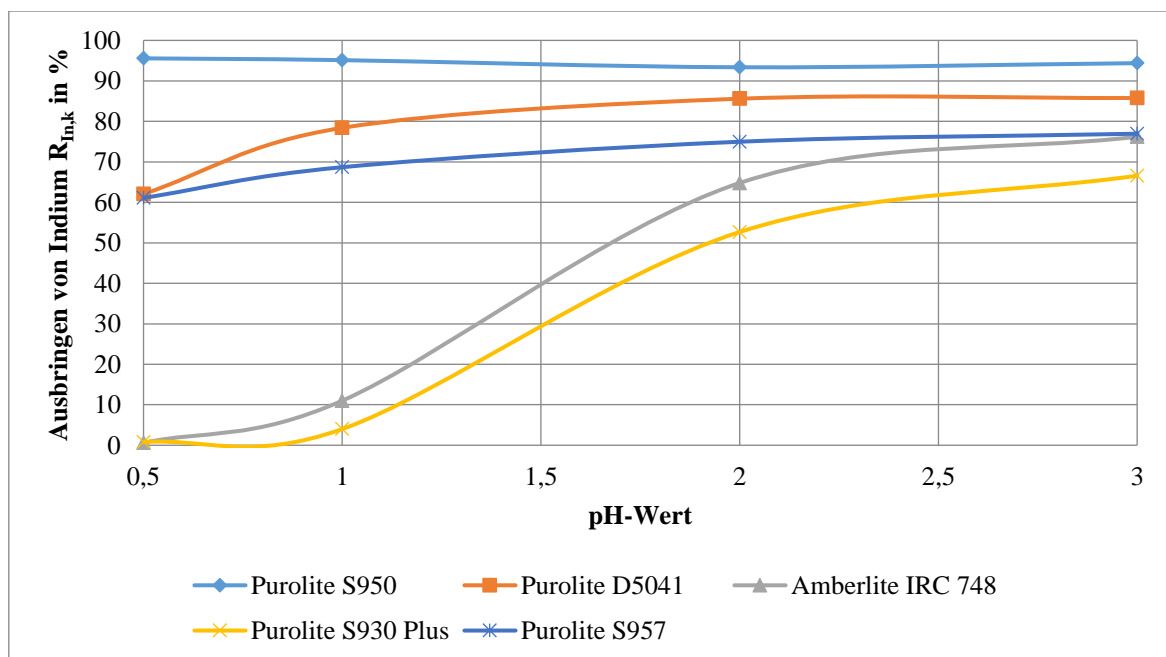


Abbildung 133: Indium-Ausbringen im Ionenaustauscher-Screening bei 10 g/100 ml Harz in Abhängigkeit des pH-Werts aus einer generischen Lösung

Es zeigte sich bei den Ionenaustauscherversuchen, dass die ausgewählten Ionenaustauscherharze prinzipiell eine Indiumabtrennung ermöglichen. Bei 10 g/100 ml und pH-Werten von 2 - 3 zeigten alle Harze eine Extraktion von mindestens 68 %, eine fast komplette Extraktion konnte durch Purolite S950 und Purolite D5041 erreicht werden. Die genannten Harze zeigen auch bei kleineren Harzeinsätzen und pH-Werten (wichtig, falls eine Eisenfällung umgangen werden soll) ein gutes Ausbringen. Alle Ionenaustauscher werden bei steigenden pH-Werten und Ionenaustauscher-Einsatz zunehmend unselektiver, da vermehrt auch andere Ionen aufgenommen werden. Dies liegt daran, dass der Kationenaustausch in der Regel durch auf den Harzen adsorbierte H^+ -Ionen gesteuert wird. Bei einer niedrigeren H^+ -Konzentration in der flüssigen Phase (höherer pH-Wert) verschiebt sich das chemische Gleichgewicht und die H^+ -Ionen werden vermehrt abgegeben und Metallionen aufgenommen [23, 87]. Abbildung 134 und Abbildung 135 zeigen die Extraktion einiger ausgewählter Elemente beim Einsatz der zwei besten Ionenaustauscherharze (hinsichtlich des Ausbringens des Indiums) in Abhängigkeit vom Ionenaustauschereinsatz.

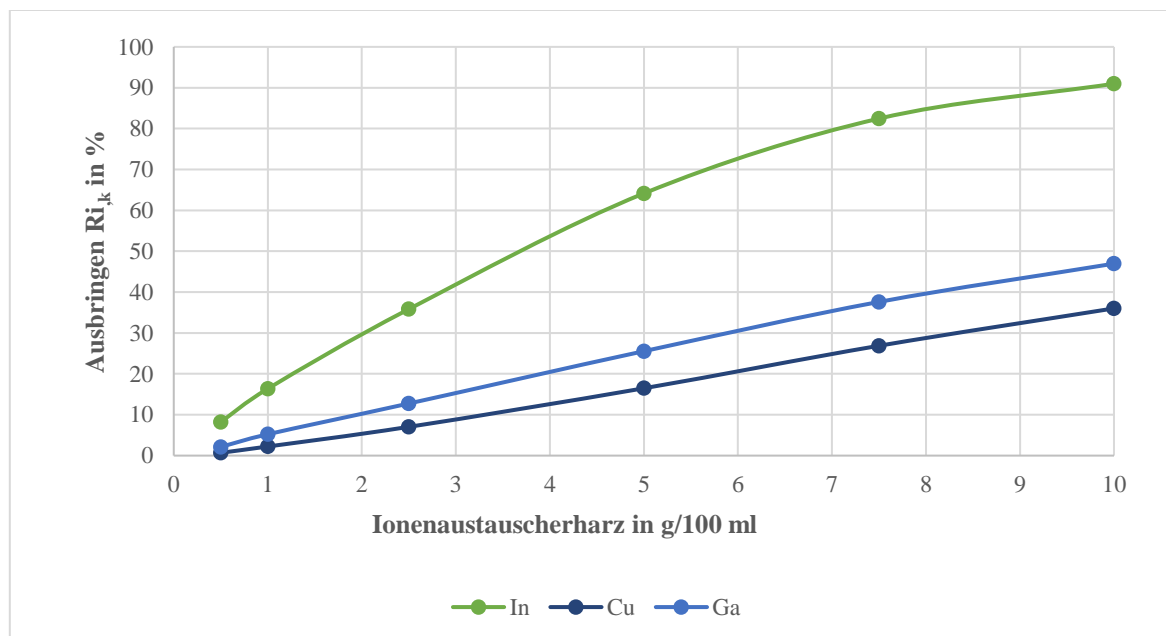


Abbildung 134: Ausbringen ausgewählter Elemente in Abhängigkeit des Einsatzes von Purolite S950 bei pH 0,5 aus einer generischen Lösung

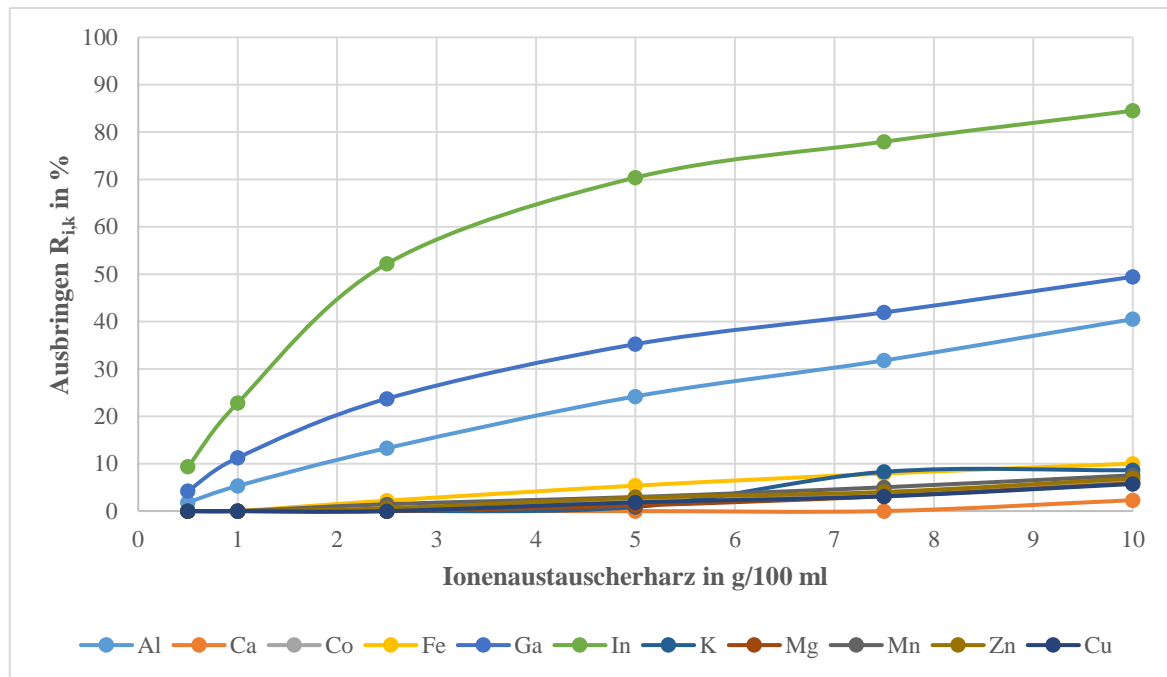


Abbildung 135: Ausbringen ausgewählter Elemente in Abhängigkeit des Einsatzes von Purolite D5041 bei pH 2 aus einer generischen Lösung

Bei der Abtrennung von Indium mit Purolite S950 konnte festgestellt werden, dass bis 7,5 g Harz pro 100 ml Lauge noch eine deutliche Steigerung des Ausbringens an Indium beobachtet werden kann. Allerdings werden auch zwei weitere Elemente (Cu und Gallium) deutlich ausgetragen. Der Austrag von Kupfer als weiterem Wertstoff ist an dieser Stelle jedoch nicht erwünscht.

Eine komplette Darstellung des Ausbringens der gemessenen Elemente findet sich für die Extraktion mit D5041 bei pH 2. Hier zeigt sich bis 2,5 g/100 ml ein besonders deutlicher Anstieg des Indiumaustrags bei größtenteils geringen weiteren Austrägen. Einzig Aluminium und Gallium werden in größeren Anteilen mit in das Harz überführt. Indium, Gallium und Aluminium liegen in der Regel als dreiwertige Ionen mit ähnlichen Ionenradien in Lösung vor, weswegen sie vermutlich ähnliche Eigenschaften bei der Abtrennung mit diesem Ionenaustauscher aufweisen (siehe [234] und Tabelle 18). Mit Purolite D5041 und Purolite S950 konnten also Ionenaustauscher gefunden werden, die eine Abtrennung des Indiums (und auch Galliums) ermöglichen

Prinzipiell ist Indium also mit einer gewissen Selektivität aus der vorliegenden Lösung abtrennbar. Da in der Ausgangslösung der Indiumgehalt im Vergleich zu restlichen Elementen (v.a. Zn, Fe, Al) aber deutlich niedriger liegt, kann durch einen einstufigen Ionenaustauscherversuch im Labor die technische Durchführbarkeit nicht abschließend geklärt werden. Es muss konstatiert werden, dass der Ionenaustauscher nach einmaliger Kontaktierung absolut betrachtet größtenteils andere Ionen absorbiert. Abbildung 136 zeigt den absoluten Austrag verschiedener Elemente im Verhältnis zum absoluten Indiumaustrag (jeweils in mg) für den oben beschriebenen Versuch mit Purolite D5041 bei pH 2 sowie das relative Ausbringen von In (in Prozent).

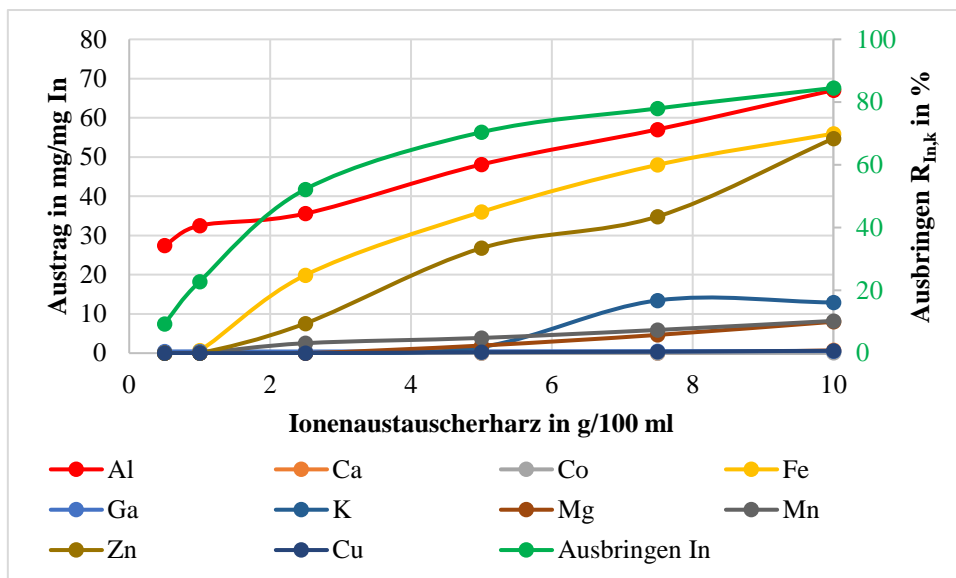


Abbildung 136: Austrag verschiedener Elemente im Verhältnis zum Indiumaustrag und Ausbringen von Indium in Abhängigkeit Ionenaustauschereinsatz aus einer generischen Lösung

Dadurch, dass z.B. bei Purolite D5041 (pH 2, 10 g/100 ml Ionenaustauscherharz) zwar 85 % des Indiums aber auch fast 10 % des Eisens durch den Ionenaustauscher entfernt wurden, das Eisen jedoch in der Ausgangslösung deutlich stärker konzentriert vorliegt (Faktor 500 - 1000), ist nach dem Ionenaustauscherversuch deutlich mehr Eisen als Indium an das Harz gebunden (Faktor 50 - 70). Dies gilt auch für andere Elemente wie etwa Aluminium und Zink.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Indiumextraktion aufgrund des großen Unterschieds in der Ionenkonzentration in der Lösung entweder mehrstufig oder unter Nutzung von Verdrängungsreaktionen durchgeführt werden muss. Bei einer mehrstufigen Anreicherung durch sequenzielles Strippen und erneutes Abtrennen durch Ionenaustauscherharze könnte durch ein neues Verteilungsgleichgewicht der Ionen eine gute Anreicherung des Indiums erreicht werden. Es sei auf die Ermittlung der theoretischen Trennstufen von Solventextraktions- oder Rektifikationsprozessen mithilfe von McCabe-Thiele-Diagrammen hingewiesen. Ebenso könnte durch Verdrängungsreaktionen nach mehrmaligem Kontaktieren mit frischer schwangerer Lösung das Ionenaustauscherharz stärker mit Indium beladen werden. Allerdings würde dies das Ausbringen möglicherweise stark senken [23, 86].

Die vorgestellten Ergebnisse lassen sich von der generischen Lösung auf echte Lösung übertragen, wie Tastversuche zeigten. Das Ausbringen der Elemente weicht bei der echten Prozesslage etwas von den Ergebnissen ab, die Indiumextraktion bleibt jedoch z.B. im Falle von Purolite D5041 bei Indiumkonzentrationen < 4 mg/l bei knapp 80 % (siehe Tabelle A 52). Es wird vor allem Eisen und Mangan deutlich stärker aus der echten Lauge extrahiert, was vermutlich daran liegt, dass sich die Oxidationszustände der Elemente bei generischer Lösung und echter Lauge unterscheiden.

Analog zu den hier beschriebenen Versuchen wurden Versuche zur Cobalt-Extraktion mit Purolite A 830, A 400L, Lewatit TP 207, TP 220, AF 5 und SP 112 durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden mit Lewatit TP 207 (Iminodiessigsäure) und SP 112 (Sulfonsäure) bei pH 3 und 10 g/100 ml Lösung erreicht. Allerdings konnten selbst bei diesen Versuchen nur ca. 40 % des Cobalts extrahiert werden. Ebenso wurde bei diesem pH-Wert bereits verstärkte Fällung des Eisens in Form eines rötlich-braunen Niederschlags beobachtet.

8.4.4 Fazit zur Laugung mit anorganischen Säuren

Die Laugung des aus dem BTM erzeugten Sulfid-Konzentrats zeigte, dass sich die Zielstoffe Zink, Kupfer und Cobalt gut durch Schwefelsäure und Salzsäure mobilisieren lassen, wenn das Material vor der Laugung geglüht, bzw. geröstet wird. Das Oxidieren des Einsatzmaterials bietet weiterhin den Vorteil, dass Schwefelsäure erzeugt und im Prozess teilweise wiedereingesetzt werden kann. Das Arsen wird während des Röstens nur geringfügig mobilisiert.

Die besten Ergebnisse wurden mit der Drucklaugung erzielt, die aber für das wertstoffarme BTM aus Kostengründen ausgeschlossen werden muss. Bei der Laugungsoptimierung spielt eine möglichst geringe Auflösung von Eisen aufgrund der anschließend notwendigen Laugenreinigung eine große Rolle. Es konnte eine atmosphärische Laugung mit Schwefelsäure entwickelt werden, die 78 % des Kupfers, 82 % des Zinks und 65 % des Cobalts aus dem gerösteten Sulfid-Konzentrat in die Lösung überführt. 12 % des Eisens werden bei dieser Laugung ebenfalls gelaut. Das Ausbringen des Indiums ist mit 37 % relativ gering.

Es wurde untersucht und diskutiert, in welche etablierten Prozesswege die Lauge eingeführt werden könnte, um die enthaltenen Rohstoffe zu gewinnen und ob separate Gewinnungsfällungen oder ionenselektive Anreicherungsprozesse für die vorliegende Lauge sinnvoll sind. Es kann konstatiert werden, dass aufgrund der sonst nötigen Eisenfällung höchstens Kupfer durch Sulfidfällung oder Zementation in einem separaten Prozess sinnvoll aus der Lauge gewonnen werden kann. Weiterhin wird die Einspeisung in eine Zinkhütte aufgrund der ohnehin stattfindenden Laugenreinigung als die sinnvollste Alternative zur Verwertung der Lauge identifiziert. Dort könnten alle Zielstoffe prinzipiell gewonnen werden, wobei die Indium Rückgewinnung aufgrund der äußerst geringen Konzentration nicht sinnvoll sein dürfte.

Auch wenn prinzipiell die Zinkproduktion als möglicher Einspeisungspunkt definiert werden kann, zeigten Gespräche mit Vertretern der Zinkhütte, dass eine Einspeisung bei derzeitigen Weltmarktpreisen nur schwierig möglich ist. Die Errichtung einer eigenen Zinkproduktion vor Ort scheint aufgrund der hohen Investitionen unrealistisch, ein Transport der Lauge zu einer bestehenden verschlechtert weiter die Profitaussichten [197]. Vor dem Hintergrund dieser Überlegungen sollte untersucht werden, ob der

direkte Einsatz des Sulfidkonzentrats trotz seines niedrigen Gehalts an Zink und Kupfer die sinnvolle Variante ist, falls das Sulfidkonzentrat verwertet werden soll.

Abbildung 137 zeigt die identifizierte, potenzielle Verwertungsrouten des Sulfid-Konzentrats aus dem BTM des BT BO durch Laugung mit H_2SO_4 und eine weitere Verwertung.

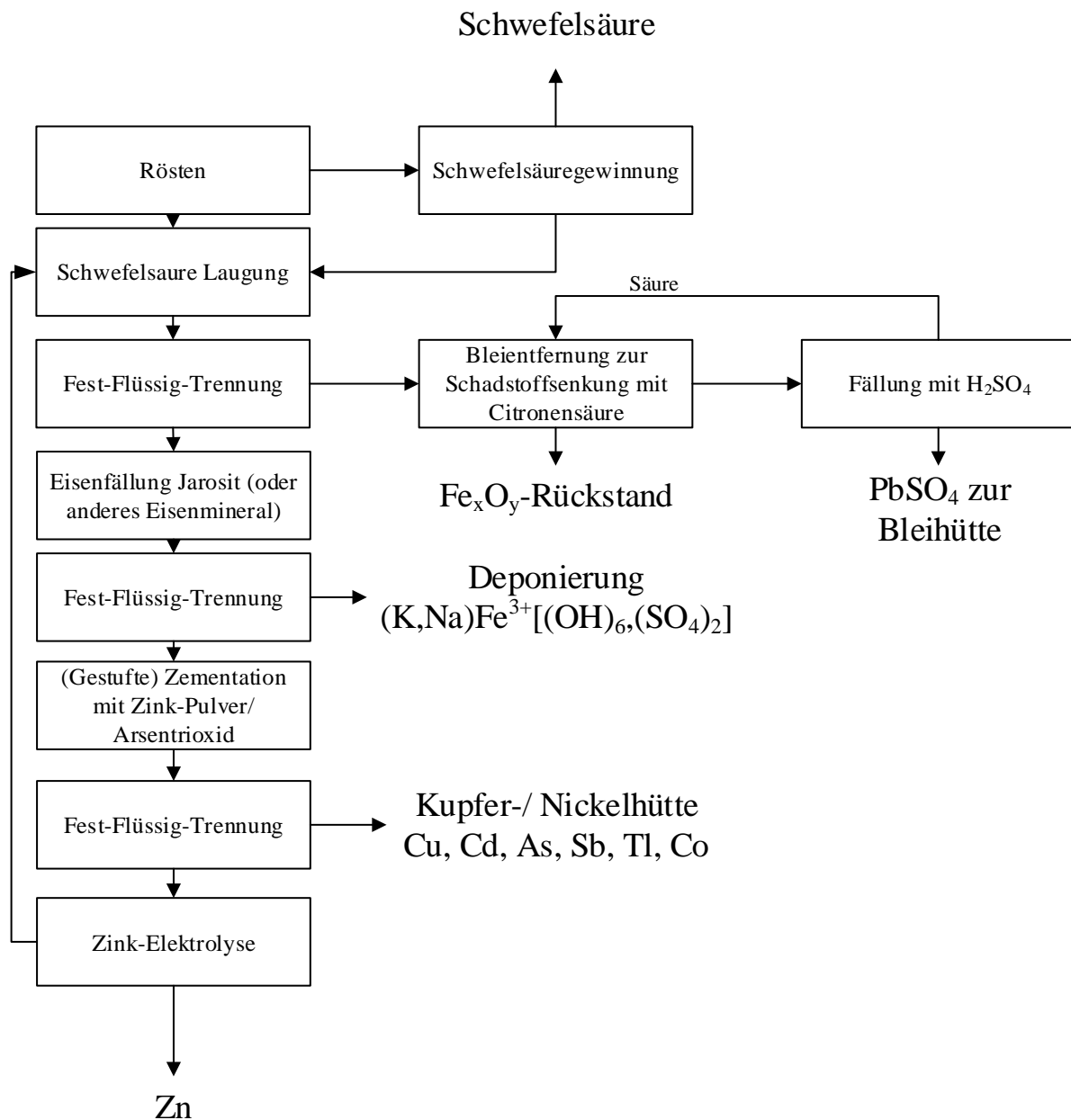


Abbildung 137: Grundfließbild der entwickelten hydrometallurgischen Route für das Sulfid-Flotat im Falle einer Laugung mit anorganischen Säuren

Die Untersuchungen ergaben, dass das Rösten des Sulfidkonzentrats sowohl die Schwefelsäuregewinnung als auch die Cobalt-Laugung ermöglicht. Deshalb sollte sie vor der schwefelsauren Laugung durchgeführt werden. Hiernach bietet sich prinzipiell eine Weiterverarbeitung

analog zur Zinkherstellung an, obgleich diese Route aufgrund des niedrigen Zinkgehalts derzeit möglicherweise nicht kostendeckend ist. Es existieren jedoch Ausschleusungspunkte für die Zielstoffe Kupfer und Cobalt. Die größte Masse des Sulfidkonzentrats wird nach der Laugung in der Fest-Flüssig-Trennung anfallen. Der Rückstand, der größtenteils aus Eisenoxiden und Bleisulfat sowie im geringeren Umfang Baryt und Silikaten besteht (siehe Abbildung A 25), muss vermutlich aufgrund seiner hohen Verunreinigungen deponiert werden. Möglicherweise bietet sich eine Laugung zur Senkung des Bleigehalts an. Weiterhin fällt durch die Laugenreinigung ein weiterer Eisenrückstand (je nach Fällungsmechanismus) an.

8.5 Laugung mit weiteren Lösemitteln

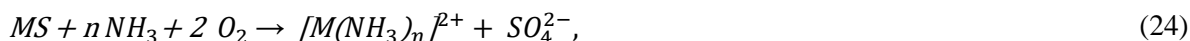
In diesem Kapitel wird die Laugung mit Lösemitteln vorgestellt, die in der Erzaufbereitung weniger üblich als die anorganischen Säuren H_2SO_4 und HCl sind, aber prinzipiell ein selektiveres Laugeverhalten ermöglichen. Das wichtigste alternative Lösemittel, das analog zu den anorganischen Säuren ebenfalls zur Kupfer- und Zink-Gewinnung aus Sulfiden eingesetzt wird, ist Ammoniak (8.5.1).

Die beiden in diesem Kapitel vorgestellten organischen Säuren Citronensäure und Essigsäure können zur selektiven Gewinnung von Blei eingesetzt werden (8.5.2). Neben der Abtrennung des Bleis aus dem Sulfid-Konzentrat sind die Untersuchungen auch für andere aus dem entwickelten Gesamtprozess resultierenden Materialströme relevant, da Blei der massenmäßig wichtigste Schadstoff im Bergeteichmaterial darstellt.

8.5.1 Laugung mit Ammoniak

Die selektive Laugung vom Kupfer und Zink aus sulfidischen Erzen mit Ammoniak ist zwar bei weitem nicht so verbreitet, wie die Laugung mit anorganischen Säuren, insbesondere mit Schwefelsäure, wurde in den letzten hundert Jahren aber immer wieder intensiv diskutiert und vereinzelt umgesetzt. Wichtige Prozessausprägungen waren unter anderem der Schnabel-Prozess (ab 1878, Zinkoxide und -carbonate, geröstete Sulfide), der Caron-Prozess (1924, sulfidisches Nickel-Cobalt-Erz), der Sherritt-Gordon-Prozess (1947, Kupfer-, Nickel-, Cobaltsulfide) und der Arbiter-Prozess (1970er, Kupfer aus gemischten Kupfermineralen). Die Laugungen werden aufgrund der Flüchtigkeit des Ammoniaks in Druckreaktoren durchgeführt. Weitere wichtige Stoffe für die Laugungen sind meist Sauerstoff zur Oxidation (falls die Erze vorher nicht geröstet werden) und Ammoniumsalze wie Ammoniumsulfat, -carbonat oder -chlorid zur Kontrolle des pH-Werts sowie Bildung der jeweiligen Metallkomplexe. Die Laugung von reinen Zinkkonzentraten wurde intensiv untersucht, jedoch relativ selten in der Praxis umgesetzt. [23, 87, 209, 237, 238]

Die vereinfachte, allgemeine Reaktion bei der Laugung von BMS mit Ammoniak lautet nach Habashi [87]



wobei n dem Komplexierungszustand (Anzahl an Liganden) des gelaugten Metalls im Amminokomplex entspricht. Es sind auch andere Wertigkeiten des Komplexes möglich. Amminokomplexe werden hierbei nicht mit allen Metallen gebildet, wie bereits in Tabelle 2 dargestellt wurde. Die Stabilität der Amminokomplexe ist neben dem Überschuss an NH_3 teilweise stark vom pH-Wert abhängig, wie z.B. Bingöl et al. und Künkül et al. zeigten [239, 240]. So ist die Stabilität von Kupfer-Amminokomplexen zwischen einem pH-Wert von 8,3 und 10,8 am höchsten. Auch wenn Ammoniak nur eine mittelstarke Base ist (Dissoziationsgrad zwischen 0,1 und 1 % in Abhängigkeit von der Konzentration) ist bei den angewendeten 1 - 2 molaren Lösungen ein pH-Wert von ca. 13 - 14 zu erwarten. Deshalb wird bei Laugungen meist ein Teil des Ammoniaks durch Ammoniumsalze wie Ammoniumsulfat oder -(bi-)carbonat ersetzt [23, 209, 239, 240].

Radmehr et al. fassen die Vor- und Nachteile der Laugung mit Ammoniak gegenüber der sauren Laugung wie folgt zusammen [209]:

Vorteile der Laugung mit Ammoniak:

- Im Falle von Calcium, Silizium und Eisen einfachere Prozessführung während der Laugung und nachgeschalteten Prozessen durch vermiedene Laugung und damit spätere Fällung von Gips, Kieselsäure sowie Eisenverbindungen
- Geringere Korrosion
- Gut geeignet für Erze mit geringer Zielstoffkonzentration durch höhere Selektivität
- Niedrige Toxizität
- Stark minimierter Neutralisationsschlammanfall sowie leichtere Handhabung der Rückstände
- Ammoniak kann gut im Kreislauf geführt werden

Nachteile der Laugung mit Ammoniak:

- Leicht niedrigere Kapazität der Lauge
- Durch die Flüchtigkeit von Ammoniak wird die Laugung meist in Autoklaven durchgeführt. Es müssen weiterhin verschiedene Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden, um das Entweichen von Ammoniak und eine Geruchsbelastung zu vermeiden
- Extraktionsmittel zur Abtrennung der Zielstoffe aus Ammoniak-Laugen haben derzeit größtenteils noch eine niedrigere Effizienz
- Weniger etablierte Prozesswege

Einige der genannten Vorteile, gerade in Bezug auf das Einsatzmaterial (niedrige Laugung von Carbonat, Eisen, Calcium, Silizium und Mangan, niedrige Konzentration der Zielstoffe), sprechen dafür, dass die Ammoniaklaugung sich gut für die Aufbereitung des Sulfid-Konzentrats aus dem BTM eignen könnte. Prinzipiell ist auch eine Laugung von Cobalt und Blei möglich, da neben Kupfer und Zink auch Cobalt und Blei prinzipiell Aminokomplexe bilden können (siehe Tabelle 2) [88, 237]. Einige Untersuchungen wie etwa Zhao und Liuc oder Yin et al. zeigten bereits, wie Kupfer durch Ammoniak-Laugung selektiv aus BTM gelaugt werden kann. Besonders positiv ist hierbei nach Einschätzung der Autoren jeweils die Selektivität gegenüber Mineralphasen, die nicht zu den Zielen gehören [95, 241, 242].

Die Laugung von Zink und Kupfer aus dem Sulfid-Konzentrat mit Ammoniak wurde innerhalb dieser Arbeit weniger intensiv als die saure Laugung betrachtet. Aufgrund der positiven Ergebnisse in Tastversuchen sollen diese hier aber kurz dargestellt werden. Die Versuche wurden aus technischen Gründen allesamt im Autoklav bei 100 - 150 °C, 500 U/min, 100 g/l Feststoff, 7,5 bar O₂ und über 180 min durchgeführt. Variiert wurden hierbei vorrangig die Konzentration an Ammoniak (1 - 5 mol/l) sowie Ammoniumsulfat und -carbonat (0 - 1 mol/l als Ersatz des Ammoniaks) als Laugezusätze. Die gewählten Parameter orientieren sich an Literaturangaben für die oxidierende Ammoniaklaugung [209, 243, 244].

Abbildung 138 zeigt die Lösung nach einer Laugung mit Ammoniak (1,6 mol/l) und Ammoniumcarbonat (0,4 mol/l). Die starke Färbung wird durch den entstandenen blauen Tetraaminkupfer-Komplex erzeugt. Tabelle 42 fasst eine Auswahl von Laugungsversuchen mit Ammoniak zusammen.

Tabelle 42: Ergebnisse verschiedener Ammoniak-Laugungen des Sulfid-Konzentrats bei 150 °C, 500 U/min, 100 g/l Feststoff, 7,5 bar O₂ und 180 min sowie Ammoniak (2 mol/l), Ammoniumsulfat und -carbonat (0 - 1 mol/l, als Ammoniumersatz)

		Zielstoffe			Störstoff	Wirt.krit. Metalle	
		Cu %	Pb %	Zn %		Co %	In %
Ammoniak- Drucklaugung	Ammoniak (2 mol/l)	37,9	0,0	45,8	17,8	14,0	18,2
	Am.Carbonat (0,4 mol/l)	81,7	4,4	86,5	4,1	11,4	46,4
	Am.Carbonat (1 mol/l)	50,6	0,0	81,2	5,1	0,0	12,5
	Ammoniumsulfat (0,4 mol/l)	61,4	0,0	62,6	6,2	4,9	18,1
	Geröstetes Material und Am. Bicarbonat (0,4 mol/l)	50,1	0,0	17,7	3,1	0,0	14,3
Kriterien Anpelsystem	Obere Grenze, gut	2			8		
	Obere Grenze, mittel	5			15		
	Untere Grenze, gut	80				70	70
	Untere Grenze, mittel	70				60	60



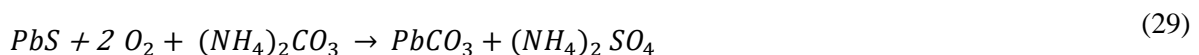
Abbildung 138: Lösung nach der Laugung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat

Die Laugungen ohne Zusatz von Ammoniumsulfat oder Ammoniumcarbonat zeigten durchgehend ein niedriges Ausbringen für Kupfer und Zink unter 45 %. Das beste Ergebnis ergab sich beim Ersetzen eines Teil des Ammoniaks durch Ammoniumcarbonat (0,4 mol/l) mit über 80 % Laugung der Zielstoffe Kupfer und Zink bei einem niedrigen Ausbringen von Blei und Eisen (ca. 4 %) bei einem End-pH-Wert von 10,2. Es zeigt sich, wie in der Literatur beschrieben, dass das Kupferausbringen bei höherem Ammoniakeinsatz und daher höherem pH-Wert niedriger ausfällt [239, 240]. Die Konzentration von Kupfer (~ 350 mg/l) und Zink (~ 3500 mg/l) sind auf einem ähnlichen Niveau wie bei den besten Laugungen mit anorganischen Säuren, da auch das Ausbringen und der Feststoffeinsatz ähnlich sind.

Falls vor der Laugung Schwefelsäure aus dem Konzentrat gewonnen werden soll (Rösten), sinkt das Ausbringen aller Zielstoffe (bis auf Indium) deutlich ab, wie durch den dargestellten Versuch mit geröstetem Material nachgewiesen wurde. Dies ist vermutlich der Fall, da bei der gewählten oxidierenden Laugung, das Aufschließen der Sulfid-Mineralen vorrangig durch die Oxidation durch Sauerstoff erfolgt und die Metalle erst danach vom Ammoniak komplexiert werden [23, 87, 209]. Im Fall des Röstens vor der Laugung sind die Metalle größtenteils schon in oxidische Phasen überführt. Die Versuchsergebnisse zeigten, dass die Laugung auch gegenüber den sonstigen enthaltenen Mineralphasen sehr selektiv ist. So wurde für Baryt ein maximales Ausbringen von 3 %, für Ca (Indikator für Carbonate) 15 % und Si (Indikator für Silikate) 4 % gemessen. Alle mit der Eisenphase assoziierten Wert- und Schadstoffe wurden offensichtlich kaum gelaugt, aber für Cd konnte ein Ausbringen von 75 % festgestellt werden.

Aus dem Rückstand der Laugung mit Ammoniak kann weiterhin Schwefelsäure erzeugt werden, da nur ein kleiner Teil des Pyrits im Sulfid-Cleaner-Konzentrats oxidiert wird. Die RDA-Analyse (Abbildung A 26) zeigt, dass die Hauptphasen nach der Laugung Pyrit, Cerussit und Baryt sind.

Der Cerussit ($PbCO_3$) bildet sich während der Laugung durch das zugesetzte Ammoniumcarbonat. Wie folgende Formel zeigen, könnte dies über die Teilschritte der Oxidation des Schwefels im Galenit und die folgende Dissoziation, das Umsetzen des Ammoniumcarbonats zu Ammoniumsulfat und schließlich die Bildung von Cerussit erfolgen. In diesem Fall wäre vermutlich der Teilschritt der Oxidation und Dissipation des $PbSO_4$ der limitierende Reaktionsschritt, da die Löslichkeit von Blei sehr gering ist.



Im Vergleich zur Laugung mit anorganischen Säuren könnte also die Laugung mit Ammoniak eine geeignete Aufschlussmethode für das Sulfid-Konzentrat darstellen, da sie sehr selektiv ist und gleichzeitig ein hohes Ausbringen ermöglicht

Untersuchungen mit der Mikrosonde, wie in Abbildung 139 dargestellt, zeigten, dass der Rückstand nun nahezu komplett aus Pyrit besteht und dass die Mineraloberflächen, gerade im Vergleich zur Laugung mit Schwefelsäure, kaum angegriffen worden sind. Verbleibende Zinkblendekörner sind recht groß. Auffällig ist das Blei, welches größtenteils in $PbCO_3$ umgewandelt ist. Es lassen sich jedoch auch viele

Körner finden, in welchem die Umwandlung noch nicht komplett abgelaufen ist (siehe Abbildung A 16).

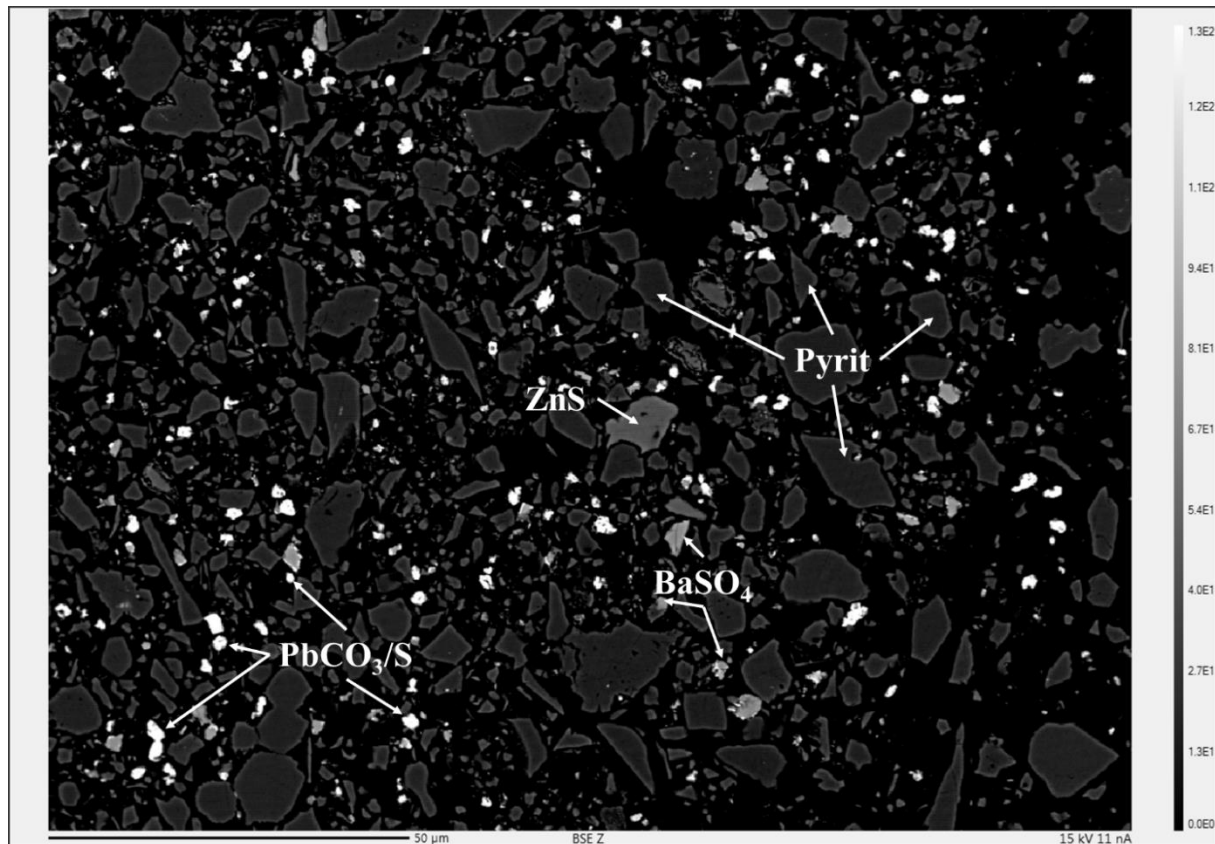


Abbildung 139: Mikrosondenaufnahme des Laugungsrückstands nach der Ammoniaklaugung. Maßstab unten links, 50 µm

8.5.1.1 Rückgewinnung und Verwendung

Es gibt verschiedene Prozessrouten der Ammoniaklaugung in der Praxis in Abhängigkeit von den jeweiligen (Haupt-) Zielstoffen und -produkten, dem Alter der Anlagen, ökonomischen Gründen sowie der prinzipiellen Prozesskonzeption [23, 87, 209, 243, 244]. Zum Einsatz kommt immer eine Fest-Flüssig-Trennung der Lösung und des Laugerückstands sowie eine Rückgewinnung des NH_3 und teilweise des CO_2 (aus Carbonaten) durch Destillation.

Da in dem Fall des vorliegenden Sulfid-Konzentrats vorrangig Kupfer und Zink in Lösung sind, sollen kurz Möglichkeiten zur Gewinnung dieser beiden Metalle identifiziert werden. Sowohl Kupfer als auch Zink können prinzipiell als Sulfide ausgefällt werden, wobei dies im Falle von Kupfer deutlich einfacher ist [209, 238]. Durch den edlen Charakter von Kupfer ist auch eine Zementation (z.B. mit Zink) oder eine Reduktion mit Wasserstoff möglich. Weiterhin existieren technische Lösungen zur direkten Elektrolyse und ionenselektiven Anreicherung. [23, 209, 237, 240, 243]

Zink wird in der Regel während der Destillation des Ammoniaks als basisches Carbonat oder Oxid ausgefällt (teilweise unterstützt durch das Einleiten von CO_2), obgleich auch andere Fällungen prinzipiell umsetzbar sind. Hierfür wird Dampf durch die warme Lösung geleitet, wodurch das flüchtige

Ammoniak und ein Teil der gelösten Kohlensäure ausgetrieben wird und der pH-Wert sinkt. Die Reaktion kann gut durch die Temperatur der beheizten Lösung nachvollzogen werden da es sich um eine stark endotherme Reaktion handelt. Der Siedepunkt der Lösung vor Abschluss des Austreibens von Ammoniak hängt dabei hauptsächlich von der Konzentration von NH_3 in der Lösung ab. Während z.B. 25 %-iges Ammoniakwasser einen Siedepunkt von 37,7 °C hat, liegt er bei 5 % Ammoniak bereits bei 60 °C. In technischen Umsetzungen wird aus Kostengründen in der Regel nicht das ganze Ammoniak ausgetrieben, sondern eine Temperatur von 75 - 85 °C angestrebt, bei welcher bereits ein Großteil der gelösten Elemente ausgefallen sind und des Ammoniaks in die Gasphase ausgetragen wurde. [87, 88, 238]

Zur Gewinnung von Zink und Kupfer aus der Lösung wurden einige Versuche in gerührten (500 U/min), beheizten (Zieltemperatur 80 °C) und belüfteten (75 l/h) Bechergläsern durchgeführt. Hierfür wurde die Lauge aus der Laugung mit 1,6 mol/l Ammoniak und 0,4 mol/l Ammoniumcarbonat verwendet. Es wurde keine Dampfdestillation inklusive der Rückführung von Ammoniak durchgeführt, sondern nur das Austreiben des Ammoniaks (mit und ohne zusätzliche Gaszufuhr) sowie die Fällung von Kupfer und Zink betrachtet. Der Nachweis des Ammoniak austreibens wurde über die Temperatur, den pH-Wert sowie Schnelltests (Gasphase) erbracht.

In den Versuchen mit Luft als Triebmittel konnte Zink und Kupfer Rückstand ausgefällt und Ammoniak aus der Lösung entfernt werden. Der Verlauf von der Zink- und Kupfer-Konzentration, dem pH-Wert und der Temperatur sind in Abbildung 140 zusammengefasst.

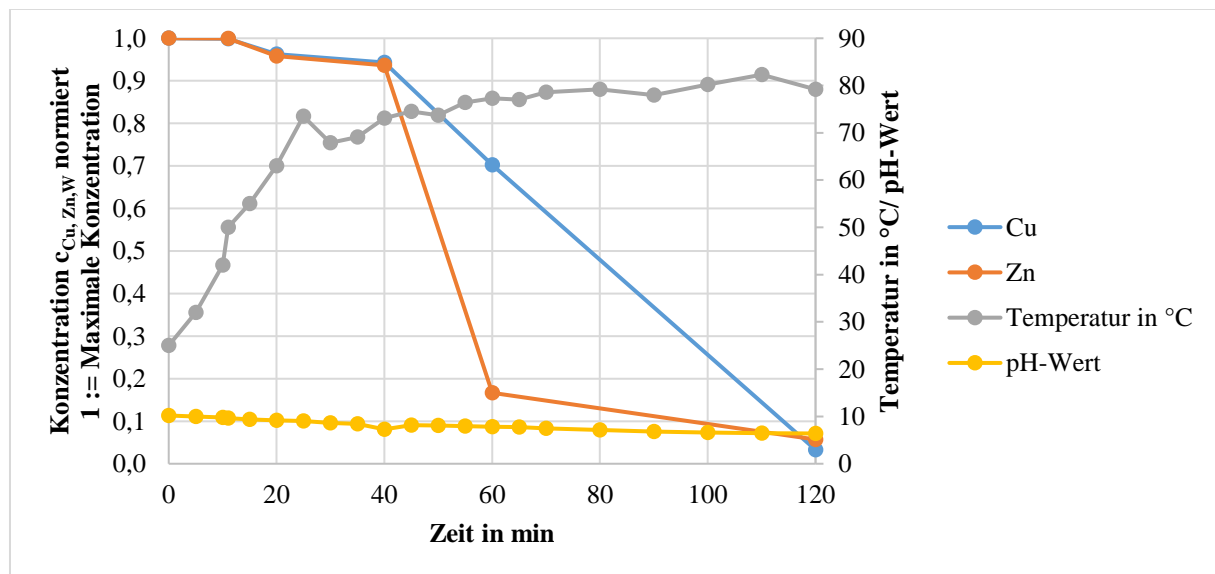


Abbildung 140 Rückgewinnung von Zink und Kupfer aus Ammoniak. Austreiben mit 75 l/h Luftdurchsatz, 500 U/min und Zieltemperatur 80 °C

Hierbei zeigte sich nach etwa 50 Minuten bzw. 74 °C der erste Rückstand und die vorher dunkel-blaue Suspension verfärbte sich hellblau und trüb. Ab 70 Minuten bzw. 79 °C entfärbte sich die Suspension weiter und zum Abschluss der Versuche konnte ein leicht bläuliches Pulver von einer nun farblosen

Flüssigkeit getrennt werden. Der Rückstand erwies sich nach RDA-Analysen als Mischung aus Zink- und Kupfer-carbonaten, -x-aminen sowie -oxiden. Die Temperatur nahm aufgrund der endothermen Verdampfung von Ammoniak nur langsam zu, sodass erst nach ca. 100 Minuten die Zieltemperatur von 80 °C erreicht wurde. Der pH-Wert sinkt von 10,2 über die beobachteten 120 Minuten stetig auf ca. 6,5 ab.

Die chemische Analyse zeigte, dass Zink nach 60 Minuten bereits größtenteils ausgefallen ist, was den weißen Niederschlag erklärt. Bis 120 Minuten sind auch der Rest des Zinks sowie das Kupfer ausgefallen, weswegen die Lösung nicht mehr blau verfärbt ist. Es konnte also Zink und Kupfer durch das Austreiben des Ammoniaks (Nachweis über pH-Wert + Gasphase) ausgefällt werden. Abbildung 141 zeigt die Ammoniak-Lauge nach Einsetzen der Zinkfällung sowie einige resultierende Laugen nach dem Austreiben ohne und mit Gaszufuhr nach 120 Minuten.



Abbildung 141: Lösung während (I) und nach dem Austreiben von Ammoniak (II). Lösungen nach Austreiben (II) ohne Gaszufuhr (links), mit 75 l/h Luft (rechts) und mit CO₂ (rechts)

Durch Austreiben des Ammoniaks könnte also ein gemischter Zink-Kupfer-Rückstand (weiß-bläulich) gewonnen werden, in welchem die beiden Zielmetalle aufkonzentriert sind (in den Tastversuchen bis zu 17 % Zn und 1,6 % Cu). Dieses Produkt ist durch den hohen Gehalt und die mit Säure einfach aufzunehmende Mineralform vermutlich marktfähig. Allerdings muss es weiter aufgetrennt werden oder wird für eins der beiden Metalle starke preisliche Abschläge erhalten. Es ist jedoch davon auszugehen, dass beide Metalle gewonnen werden könnten. Z.B. in der Zinkherstellung (8.4.3.1) könnte es mit Zink-Elektrolyt aufgenommen und nach der Eisenfällung in die Raffination eingeschleust werden. Dort wird in einem Reinigungsschritt das Kupfer ausgefällt und an Kupferhütten weiterverkauft (siehe 8.4.3.1).

Damit sowohl das Zink als auch das Kupfer direkt als getrennte Produkte anfallen, müsste also das Kupfer vor dem Austreiben des Ammoniaks abgetrennt werden. Tastversuche zur Fällung des Kupfers durch Zementation zeigten, dass es bei pH 10 nahezu komplett und bei pH 8 zu ca. 95 % abgeschieden werden kann. Hierfür wurde der oben benannten Lauge bei Raumtemperatur im gerührten Becherglas Zink-Pulver (überstöchiometrischer Fällungsfaktor $\beta = 5$) zugesetzt. Die Lösung entfärbte sich und war nach ca. 3 Minuten farblos, was die Entfernung des Kupferaminkomplexes anzeigt.

Es wurde weiterhin eine Sulfid-Fällung bei pH 8 und 10 untersucht. Sie zeigte, dass sich Zink und Kupfer im leicht basischen Milieu gut und nahezu vollständig gemeinsam ausfallen lassen. Direkt nach Zugabe des Fällungsmittels Na_2S entstanden schwarze Flocken und die Lösung entfärbte sich. Die Trennung von Kupfer vom Zink durch selektive Fällung ($\beta_{\text{Cu}} = 1$) funktioniert befriedigend. Abbildung 142 zeigt das Ausbringen während der Zementationen und Sulfid-Fällungen.

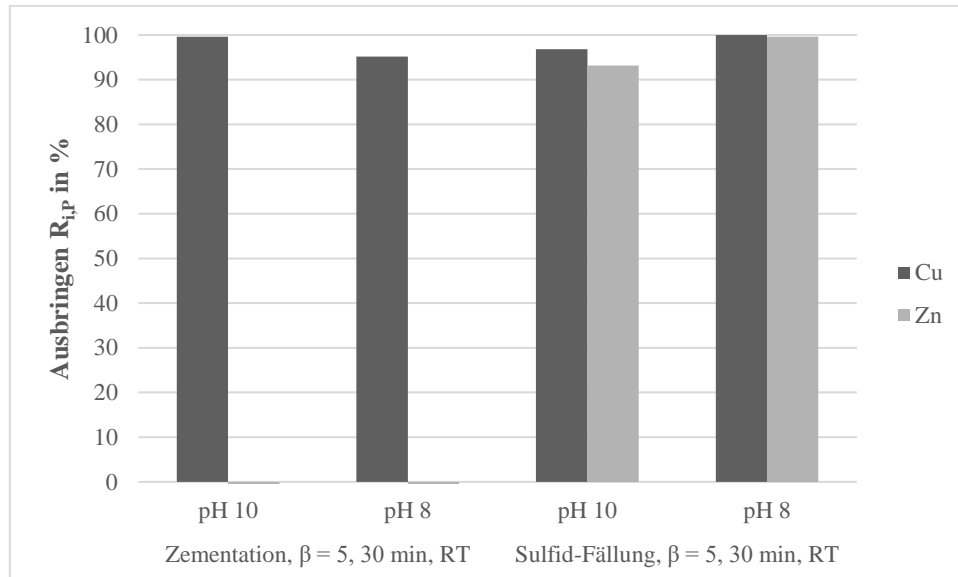


Abbildung 142: Fällung von Zink und Kupfer aus Ammoniak mit $\beta = 5$, RT, 250 U/min und Zink-Pulver bzw. Na_2S

Die Laugung des ungeglühten Sulfid-Konzentrats mit Ammoniak sowie die anschließende Abtrennung von Kupfer und Zink konnten in den Versuchen damit als prinzipiell umsetzbar nachgewiesen werden. Große Vorteile bietet dieser Ansatz durch große Selektivität sowie relativ einfache Abtrennung hinsichtlich der Zielstoffe Kupfer und Zink und die Recyclierbarkeit des Lösemittels. Die resultierenden Produkte können vermutlich in bestehende metallurgische Routen eingespeist werden.

Abbildung 143 fasst das vereinfachte Verfahren zur Laugung mit Ammoniak und anschließender Rückgewinnung der Zielstoffe sowie Ammoniak zusammen. Aufgrund der begrenzten Anzahl an Versuchen werden jedoch weitere Versuche zur Optimierung benötigt.

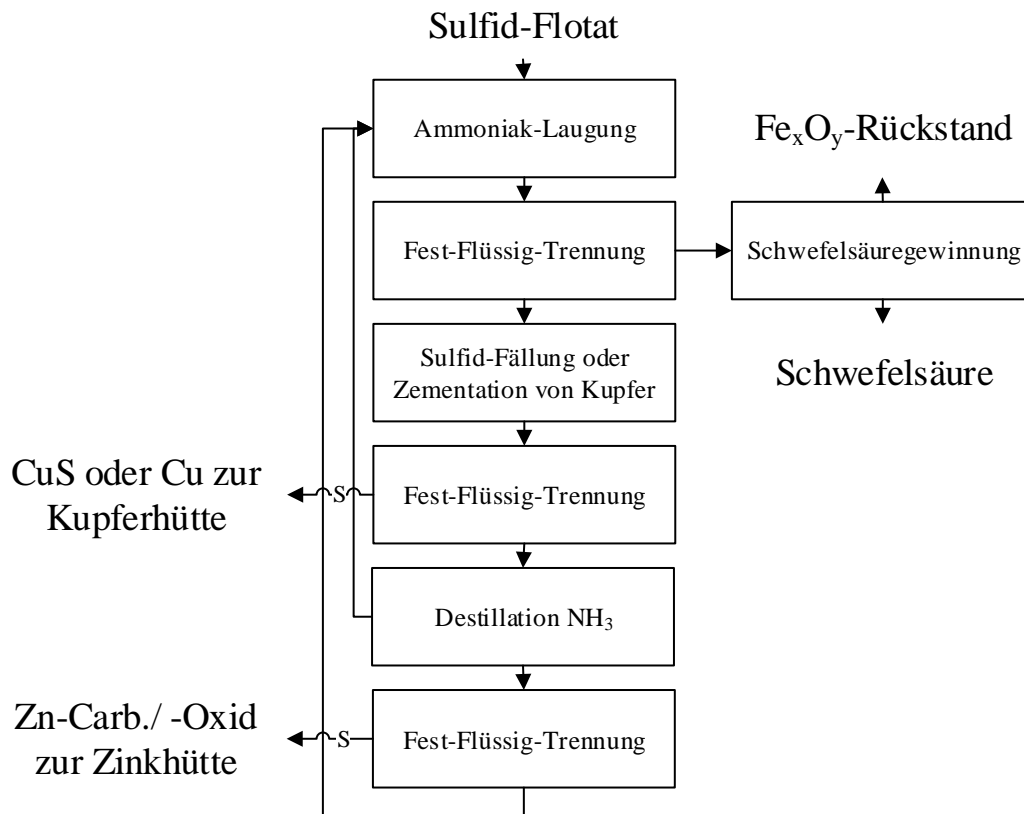


Abbildung 143: Vereinfachte, mögliche Ammoniak-Laugung des Sulfid-Konzentrats mit anschließender Abtrennung von Zink und Kupfer. S: Solids/Feststoffe

8.5.2 Laugung mit Citronensäure und Essigsäure

Durch den hohen Anteil von Blei im Sulfid-Konzentrat und die niedrige Laugung durch die untersuchten anorganischen Laugen sowie Ammoniak, liegt die Entwicklung oder zumindest Untersuchung einer dezidierten Bleilaugung nahe. Hierbei geht es ebenso um die Gewinnung des Wertstoffs als auch um die Reduktion von Blei vor dem Hintergrund der Toxizität.

Da Bleisulfid in den gängigsten anorganischen Säuren sehr schlecht löslich, aber durch seine toxikologischen Eigenschaften in der Regel unerwünscht ist, gibt es zur Laugung viele verschiedene Ansätze, wie etwa z.B. die Laugung mit Essigsäure [210], Citronensäure [211, 245], Methansulfonsäure [246] oder Salpetersäure [247]. Im Rahmen dieser Arbeit werden vorrangig die Laugung mit Essigsäure und Citronensäure untersucht, da sie im Vergleich zu anderen Lösemitteln relativ nachhaltig sind, das gelöste Blei verhältnismäßig einfach zurückgewonnen werden kann sowie die Aggressivität der Lösemittel relativ niedrig ist. Allerdings ermöglichen diese, sowie die oben genannten Laugemittel, nur eine bedingte Selektivität gegenüber den anderen enthaltenen Sulfiden sowie der Carbonat-Phase [210, 211, 245].

Es wurden einige Tastversuche durchgeführt, um das prinzipielle Verhalten der Blei-Laugung zu studieren. Die gewählten Parameter sind an Veröffentlichungen von Forte et al., He et al., Zárate-Gutiérrez und Kim et al. angelehnt [210, 211, 245, 248]. Die Versuche wurden allesamt mit 100 g/l

Feststoff bei Raumtemperatur über zwei Stunden in gerührten Bechergläsern durchgeführt. Bei allen Versuchen, außer denen mit Citronensäure und gerösteten Ausgangsmaterial, stellte sich eine Gelbfärbung ein, die auf gelöstes Eisen schließen lässt. Bei den Essigsäureversuchen ging die Farbe mit steigender Konzentration der Säure in ein Braun über, bei der Citronensäure mit Oxidationsmittel wurde ein bräunlicher Grünstich (vermutlich Eisenacetat) beobachtet. Tabelle 42 zeigt ausgewählte Ergebnisse.

Tabelle 43: Ausbringen verschiedener Citronen- und Essigsäure-Laugungen bei RT, 120 Min, 500 U/min, 100 g/l Feststoff.
AM: Ausgangsmaterial. Einfärbung nach Ampelsystem

		Zielstoffe			Störstoff
		Cu %	Pb %	Zn %	
Essigsäure Citronensäure	100%	32,6	51,6	33,7	33,3
	10%	26,8	73,4	30,9	27,7
	1%	27,0	81,0	33,4	29,3
	0,10%	27,9	60,5	31,3	28,2
	0,02 mol/l, AM geröstet	27,3	13,6	44,2	0,0
	0,2 mol/l, AM geröstet	33,4	17,0	49,0	3,1
	2 mol/l, geröstet	54,7	7,3	57,5	0,3
	0,2 mol/l, 0,5 M H ₂ O ₂ , pH 6	53,0	95,7	43,2	36,9
	0,2 mol/l, pH 6	43,8	45,3	44,6	31,9
Kriterien Ampelsystem		10		10	
	Obere Grenze, gut	40		40	4
	Obere Grenze, mittel				15
	Untere Grenze, gut		80		
	Untere Grenze, mittel		60		

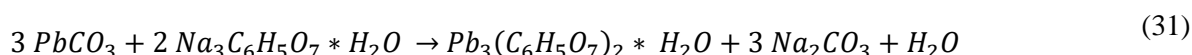
Die Werte zeigen deutlich, dass durch den Einsatz von Essigsäure und Citronensäure in Verbindung mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel Blei ausgelaugt werden kann und dass ebenfalls zum Teil die Zielstoffe Kupfer und Zink sowie Eisen in die flüssige Phase überführt werden. Das beste Ergebnis mit Essigsäure wurde mit 1 %iger Lösung erzielt. Bei diesem Versuch konnten 81 % des Bleis, jedoch gleichzeitig auch etwa 30 % des Kupfers, Zinks und Eisens gelaugt werden. Ebenso wurden 38 - 45 % der Elemente der Carbonatphase sowie 28 - 33 % der Elemente der Sillikatphase aufgelöst.

Bei der Citronensäure sticht der Versuch bei pH 6 (eingestellt mit NaOH), 0,2 mol/l Citronensäure sowie 0,5 mol/l Wasserstoffperoxid hervor. Bei diesem Versuch wurde das Blei mit knapp 96 % sehr gut ausgelaugt. Allerdings geht dies mit einem hohen Ausbringen für Eisen (37 %), Zink (43 %) und Kupfer (53 %) einher. Das Ausbringen der Elemente der Carbonatphase liegt leicht höher als bei dem beschriebenen Essigsäureversuch (40 - 49 %), das der Sillikatphase auf einem ähnlichen Niveau (28 - 31 %).

Beim vorherigen Rösten des Materials kann das Blei und Eisen nicht mehr gut von der Citronensäure aufgenommen werden und das Ausbringen sinkt. Dies liegt vermutlich an der thermischen Zersetzung von Cerussit zu Bleiglätte sowie Kohlenstoffdioxid, wie folgende Reaktion zeigt.



Bei der Citronensäure-Laugung des ungerösteten Materials mit Oxidationsmittels, steigt das Ausbringen für Blei erheblich. Hierbei wird Carbonat mit dem Natrium der Citronensäure vermutlich zu NaCO_2 umgesetzt und es bildet sich Bleicitrat ($\text{PbC}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Die Funktion des Oxidationsmittels bei dieser Reaktion muss weiter untersucht werden. Eine Möglichkeit wäre das Oxidieren von Galenit (PbS), das während der Ammoniaklaugung nicht zu Cerussit (PbCO_3) umgesetzt wurde, zu Anglesit (PbSO_4). Die Reaktion der Laugung von Cerussit mit Citronensäure (Anglesit analog) lautet:



In allen Fällen wird deutlich, dass die Bleilaugung durch das hohe Co-Ausbringen bzw. Verlust der anderen Zielstoffe Kupfer und Zink nicht vor der Gewinnungslaugung mit Ammoniak oder Schwefelsäure durchgeführt werden sollte. Daher wurden weitere Untersuchungen mit den beiden identifizierten, besten Laugungsparametern und verschiedenen Laugungsrückständen durchgeführt. Die Laugungsrückstände stammen aus den vorherigen Versuchen (siehe 8.4.2 und 8.5.1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 144 dargestellt.

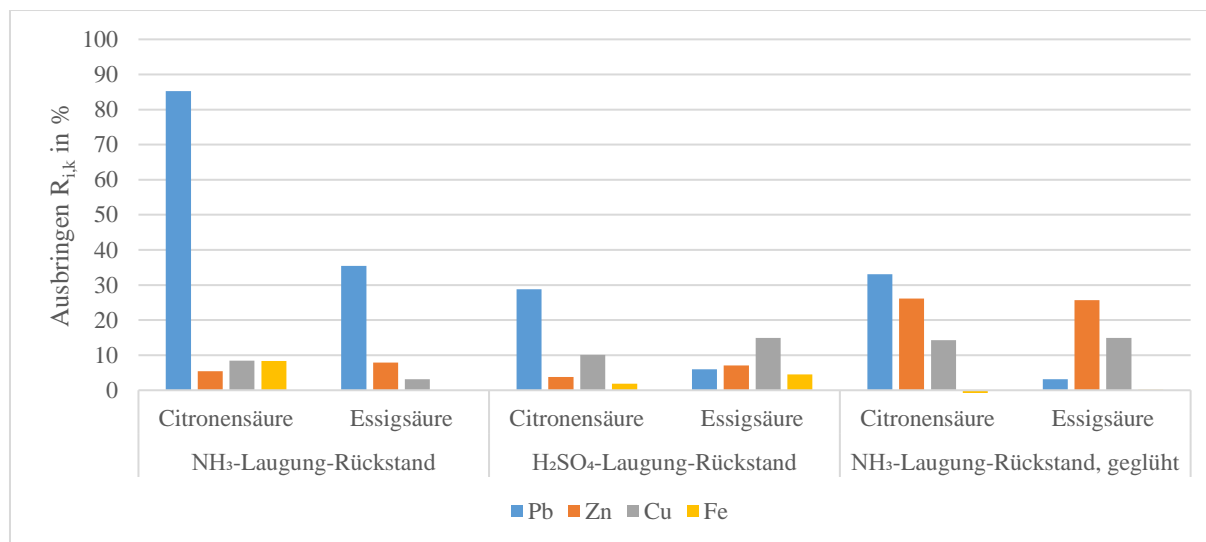


Abbildung 144: Ausbringen von Citronen- und Essigsäure-Laugungen mit Laugungsrückständen bei RT, 120 Min, 500 U/min, 100 g/l Feststoff, 0,2 mol/l Citronensäure, 0,5 mol/l H_2O_2 , pH 6 bzw. 1 %ige Essigsäure

Die Abbildung zeigt deutlich, dass nur im Falle der Laugung des NH_3 -Laugungs-Rückstands mit Citronensäure Blei gut ausgetragen wird, vermutlich weil es in der leichter säurelöslichen Form Cerussit (PbCO_3) vorliegt. Wird der NH_3 -Laugungs-Rückstand jedoch zuerst gegläht, bricht das Blei-Ausbringen von 85 auf 33 % ein. Außerdem werden ca. 19 - 25 % der Elemente gelaugt, die mit der Silikat- oder

Carbonatphase assoziiert sind (nicht abgebildet). Das Ausbringen von Eisen ist in allen Versuchen relativ gering, größtenteils auch das der Zielstoffe Zink und Kupfer. Dies liegt vermutlich daran, dass diese Elemente in den vorangehenden Laugungen bereits zum großen Teil entfernt wurden. Das Endprodukt nach der Ammoniaklaugung und Citronensäurelaugung enthält noch ca. 0,3 - 0,5 % Blei, 0,5-0,7 % Zink, 0,05 - 0,2 % Kupfer und 40 - 45 % Eisen und wurde mit dieser Verkettung an Laugungen hinsichtlich der Zielstoffen stark abgereichert.

Das gelöste Blei könnte, wie He et al. vorgestellt haben, im Falle einer Laugung mit Citronensäure durch Kühlung und den Einsatz von Natriumcitrat als Bleiacetat kontrolliert auskristallisiert werden [245]. Einfacher ist jedoch vermutlich die Ausfällung als PbSO_4 mit H_2SO_4 sowohl aus der Essigsäure als auch der Citronensäure wie sie Forte et al. und Schmidt vorstellen [210, 249]. Diese Reaktion wird in der analytischen Chemie sogar zur Nachweisführung für Blei vorgeschlagen. Weiterhin ist PbSO_4 eine gängige Verbindung in dem Herstellungs- und Verarbeitungsprozess von Blei, sodass die Einspeisung in eine weitere Verwertung erleichtert wird.

Das Ausbringen in einer Verschaltung von Citronensäure und Ammoniak wird in Abbildung 145 dargestellt. Hierbei bezieht sich das Ausbringen in die Flüssigkeit nicht auf die Verkettung, sondern nur auf den jeweiligen Laugungsschritt. Ebenso werden nun auch mehr Elemente hinsichtlich ihres Ausbringens quantifiziert.

Es zeigt sich, dass das Auflösen der Zielstoffe Cu und Zn in der Ammoniaklaugung von vorher über 80 % (siehe 8.5.1) durch die vorgeschaltete Citronensäurelaugung stark absinkt. Bei der Citronensäurelaugung zeigt sich ein ähnlicher Effekt hinsichtlich aller Elemente, jedoch wird Blei mit 84 % immer noch größtenteils gelaugt.

Hinsichtlich der Zielerreichung, Fe, Si, Ca nicht zu laugen, Pb in der Citronensäurelaugung und Cu sowie Zn in der Ammoniaklaugung aufzulösen, hilft zur Verdeutlichung eine Betrachtung der Laugung über beiden Laugungsstufen. Abbildung 146 zeigt das Ausbringen in den kombinierten Laugungen in die elementspezifischen Zielfraktion (Fe, Si, Ca -> Rückstand; Pb -> flüssige Phase der Citronensäurelaugung; Cu, Zn -> flüssige Phase der Ammoniaklaugung).

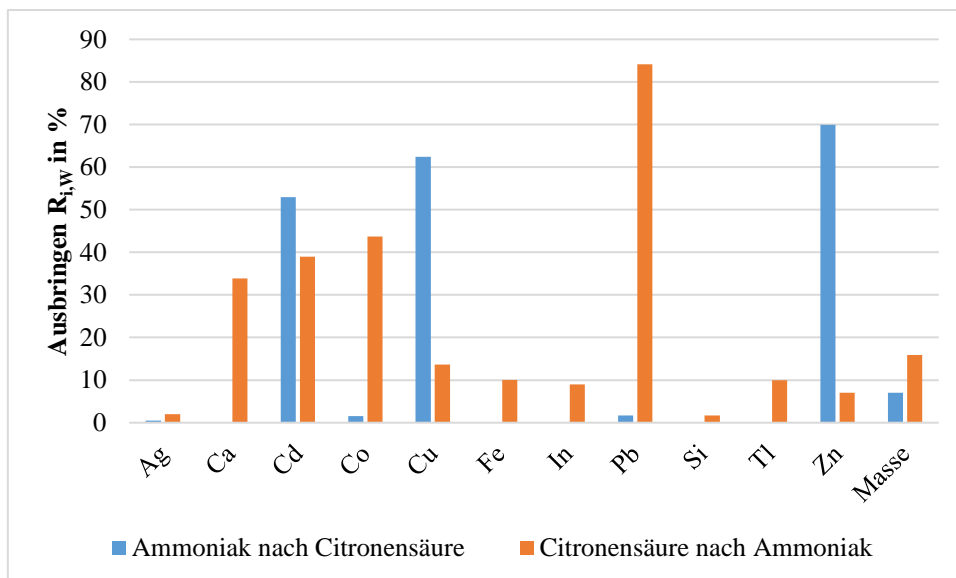


Abbildung 145: Ausbringen kombinierte Laugung mit Citronensäure und Ammoniak, stufenweise Citronensäure bei RT, 120 Min, 500 U/min, 100 g/l Feststoff, 0,2 mol/l Citronensäure, 0,5 mol/l H₂O₂, pH 6. Ammoniak bei 150 °C, 500 U/min, 100 g/l Feststoff, 7,5 bar O₂ und 180 min sowie 1,6 mol/l Ammoniak und 0,4 mol/l Ammoniumcarbonat

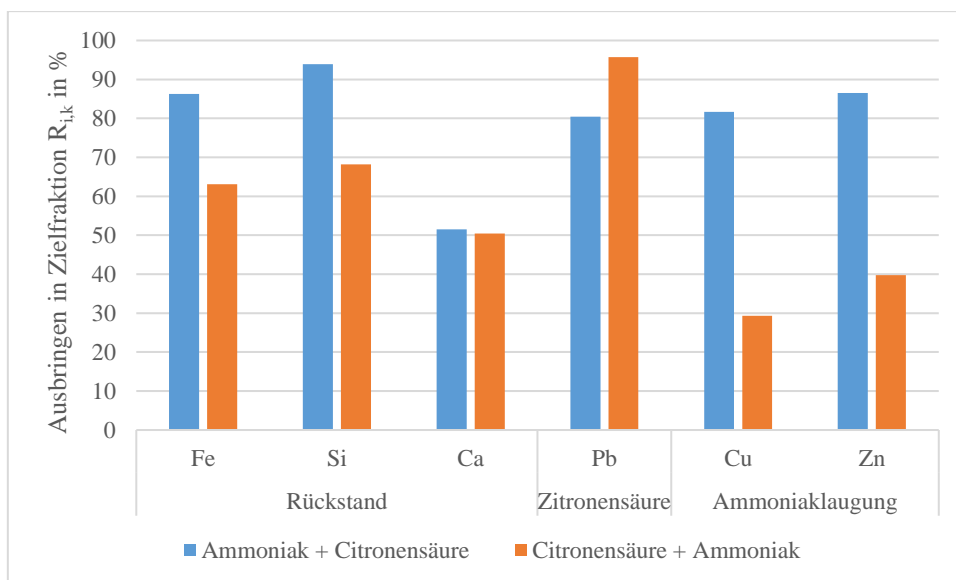


Abbildung 146: Ausbringen kombinierte Laugung mit Citronensäure und Ammoniak in die jeweiligen Zielfractionen Citronensäure bei RT, 120 Min, 500 U/min, 100 g/l Feststoff, 0,2 mol/l Citronensäure, 0,5 mol/l H₂O₂, pH 6. Ammoniak bei 150 °C, 500 U/min, 100 g/l Feststoff, 7,5 bar O₂ und 180 min sowie 1,6 mol/l Ammoniak und 0,4 mol/l Ammoniumcarbonat

Die Abbildung macht deutlich, dass nur das Ausbringen von Blei in die designierte Zielfraktion (Flüssige Phase der Citronensäurelaugung) steigt, wenn die Citronensäurelaugung als erstes durchgeführt wird. Für alle anderen Elemente bis auf Calcium sinkt der Austrag in die jeweilige Zielfraktion um ca. 20 - 50 %. Gerade der große Verlust von Kupfer und Zink führt dazu, dass die Citronensäurelaugung nach der Ammoniaklaugung durchgeführt werden sollte.

Der entstehende Rückstand nach der Ammoniaklaugung, gefolgt von einer selektiven Bleilaugung enthält nach verschiedenen Laboruntersuchungen noch 30 - 33 % Fe, 0,8-1,3 % Zn, 0,5 - 0,7 % Pb,

0,25 - 0,3 % As und 800 - 1200 ppm Cu. Der Bleigehalt konnte zwar wesentlich reduziert werden (vorher 4,2 - 4,6 %), allerdings enthält der Rückstand durch das Blei und Arsen weiterhin eine hohe Schadstoffkonzentration, die bei einer ggf. später notwendigen Deponierung zu höheren Kosten führen wird. Laut RDA und Mikrosondenuntersuchungen sind die dominanten Phasen im Rückstand Pyrit und Baryt (Abbildung A 11 und Abbildung A 27). In Mikrosondenuntersuchungen konnte nach der Laugung mit Ammoniak und Citronensäure auf den Oberflächen der Pyritkörner keine Spuren der Laugung festgestellt werden, während im Vergleich zum Sulfid-Konzentrat kaum Eisenhaltige-Carbonatphasen gefunden wurden. Daher angenommen werden kann, der Pyrit nicht gelaugt wird und das Metallausbringen zu einem großen Teil auf die Laugung anderer eisenhaltiger Minerale, wie etwa die Carbonate, zurückgeführt werden kann. ZnS und CuFeS₂-Körner zeigen deutliche Auflösungserscheinungen, Pb-Minerale waren nach der Laugung nicht mehr zu finden (siehe Abbildung A 11).

Es kann festgehalten werden, dass mit den Versuchen eine Möglichkeit zur Bleilaugung aus dem Sulfid-Konzentrat identifiziert werden konnten. Die Laugung mit Citronensäure konnte auch auf den Laugungs-Rückstand der NH₃-Laugung übertragen werden. Durch die Ammoniaklaugung mit der folgenden Citronensäurelaugung konnte also ein selektiver Ansatz zur Gewinnung von Cu, Pb und Zn gefunden werden.

Allerdings ist dieser Ansatz zur Bleilaugung aufgrund der geringen Selektivität gerade auch gegenüber Eisen sowie den Carbonaten und Silikaten vermutlich nicht zur Senkung des Bleigehalts in den Bergen geeignet. Sollte die Laugung mit Citronensäure vorrangig deshalb so gut möglich sein, da das Blei durch die Ammoniaklaugung als Cerussit vorliegt, ist weiterhin bei einer Berge- und Baryt-Konzentrat-Behandlung eine niedrigere Laugung zu erwarten. Ebenso sollte die Bleilaugung aufgrund der dann niedrigen Effektivität nicht nach dem Rösten des Sulfid-Konzentrats zur Schwefelsäuregewinnung durchgeführt werden. Weitere Untersuchungen und Optimierungen sind aufgrund der begrenzten Versuchszahl jedoch zwingend nötig.

8.5.3 Fazit zur Laugung mit weiteren Lösemitteln

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass durch die Laugung mit Ammoniak und Citronensäure relativ selektiv Cu, Zn und Blei gewonnen werden können. Das Ammoniak kann dabei gut prozessintern recycelt und die Zielstoffe gut ausgefällt und weiteren Prozessen zugeführt werden. Ebenso kann der verbleibende Sulfid-Schwefel (vorrangig Eisensulfid) weiterhin zur Schwefelsäureherstellung genutzt werden. Laut RDA-Analysen besteht der Laugungsrückstand nach der Laugung mit Ammoniak und Citronensäure vorrangig aus Pyrit und Baryt (Abbildung A 27). Abbildung 147 fasst das entwickelte Verfahren zusammen.

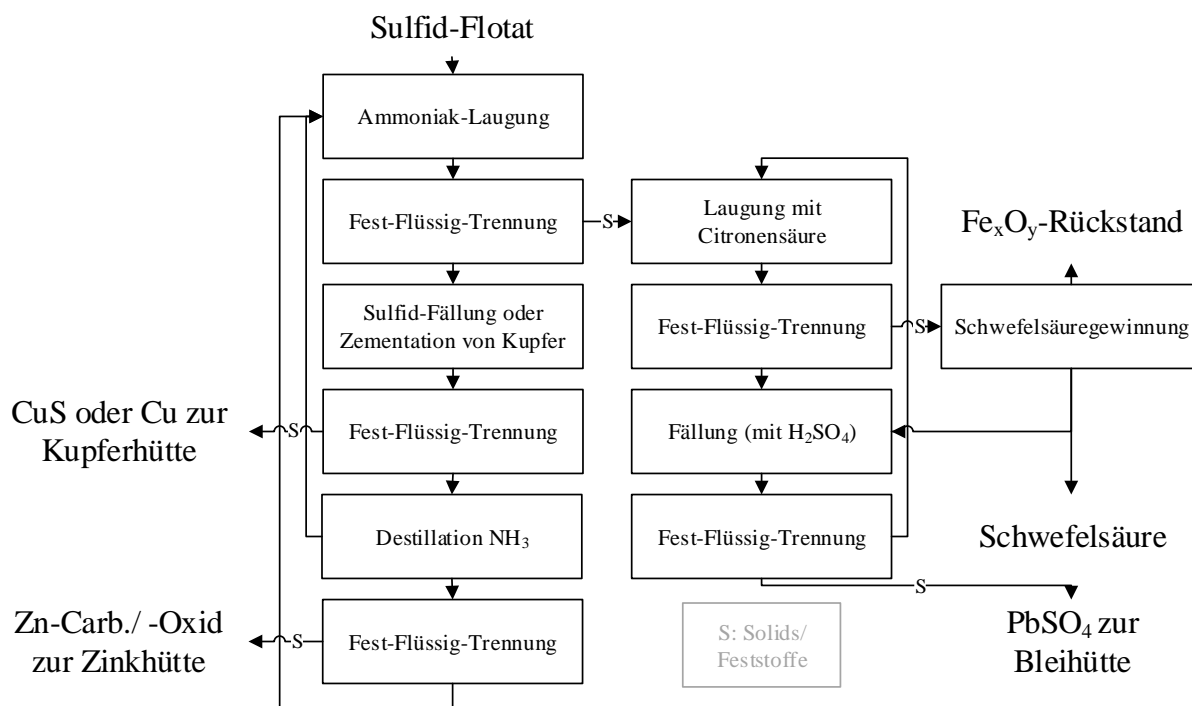


Abbildung 147: Übersicht zur Laugung mit weiteren Lösemitteln

Es bleibt jedoch vermutlich ein Fe_xO_y -Rückstand zurück, welcher darüber hinaus noch einen relevanten Anteil an Störstoffen wie etwa Blei oder Arsen enthält. Eine weitere Verwertung des Rückstands sowie der Abwasserreinigung liegt zu diesem Zeitpunkt nicht auf der Hand und muss, ebenso wie der vorgeschlagene Verfahrensansatz insgesamt, weiter untersucht werden.

8.6 Biolaugung

Es wurden Untersuchungen zur Biolaugung des Sulfid-Cleaner-Materials in Kooperation mit der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) durchgeführt [250]. Nach Voruntersuchungen in Schüttelflaschen konnte die prinzipielle Laugbarkeit des Bergeteichmaterials in Rührreaktoren mithilfe der Stämme *Acidithiobacillus thiooxidans* (RAM8T), *Acidithiobacillus ferrooxidans* (RAM6F) und *Ferroplasma acidophilum* (BRGM4) nachgewiesen werden. Es wurden teilweise Bakterienstämme eingesetzt, die auch in den Grubenwässern des Rammelsbergs vorkommen.

Die Ergebnisse (siehe Abbildung 148 f.) zeigten, dass durch das hohe Sulfid-Schwefelangebot ohne weitere Zugabe von Substrat das Zellwachstum und damit einhergehende Biolaugung möglich ist. Die Laugung der einzelnen Metalle ist, vermutlich durch das geringe Sulfid-Angebot, bei der Laugung des Bergeteichmaterials relativ betrachtet höher als bei der Laugung des Sulfid-Konzentrats. So konnte bei der Laugung des Bergeteichmaterials nahezu 100 % des Zinks, 85 % des Eisens und 57 % des Kupfers gelaugt werden, bei der Laugung des Konzentrats sind es hingegen ca. 90 %, 44 % sowie 32 %. Die Ergebnisse liegen deutlich über dem jeweiligen Ausbringen der chemischen Kontrolllaugungen (gleiche

Parameter ohne Bakterienimpfungen). Eine Ausnahme bilden die Elemente der leicht säurelöslichen Carbonatphase.

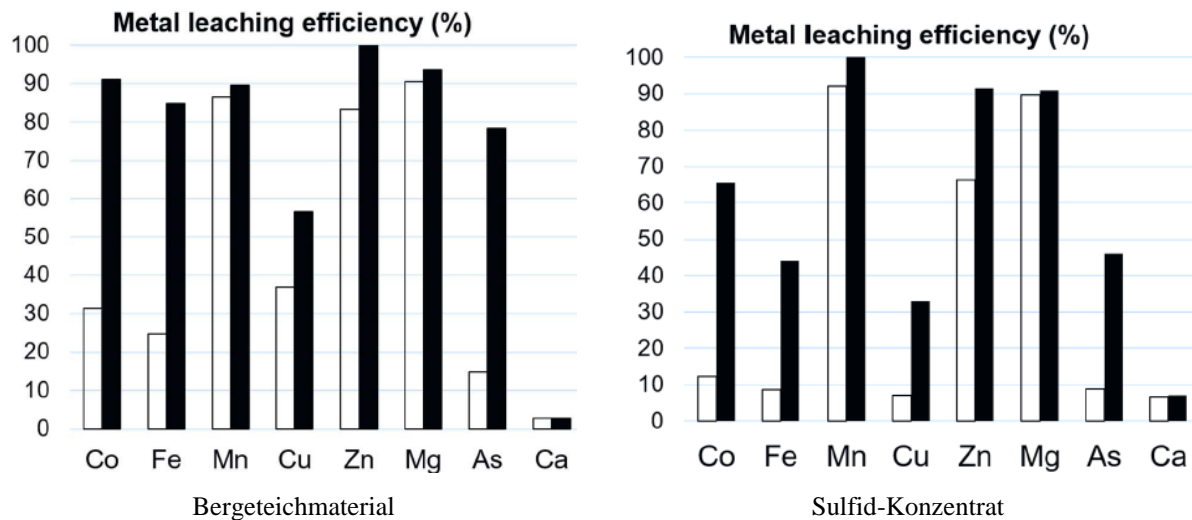


Abbildung 148: Metallausbringen in der Biolaugung des Bergeteichmaterials und des Sulfid-Konzentrats bei 10 % FS in 2 L gerührten Reaktoren bei pH 2 (Start) und 30 °C nach 14 Tagen. ■: Biolaugung, □: Chemische Kontrolllaugung [250]

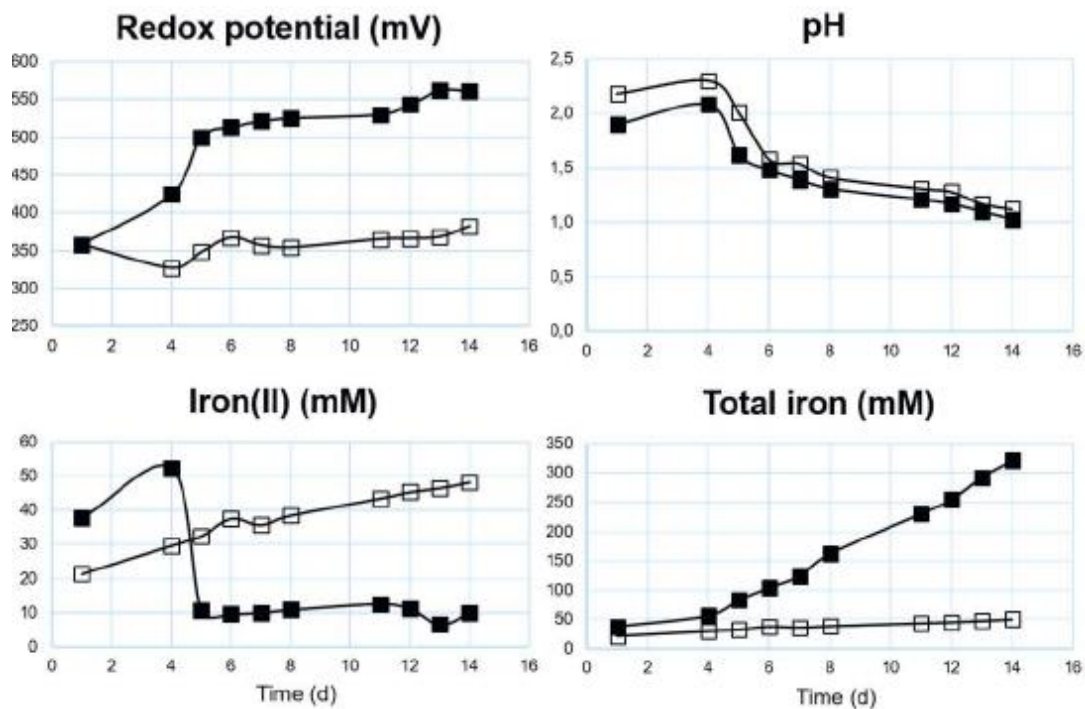


Abbildung 149: Parameterverlauf in der Biolaugung des Sulfid-Konzentrats bei 10 % FS in 2 L gerührten Reaktoren bei pH 2 (Start) und 30 °C. ■: Biolaugung, □: Chemische Kontrolllaugung. Redoxpotential, pH-Wert, Fe^{2+} - sowie Fe-Konzentration [250]

Die Biolaugung kann also prinzipiell als Möglichkeit zur Laugung gesehen werden. Allerdings entsteht durch die hohe Eisenauflösung ein großer Aufwand bei der anschließenden Laugenreinigung. Außerdem kann keine Schwefelsäure aus dem Pyrit-Schwefel gewonnen werden. Jedoch könnte die Biolaugung durch die hohe Umsetzung gerade im Bergeteichmaterial für eine mögliche Sanierung/Sulfidentfernung

geeignet sein. Weitere Untersuchungen werden benötigt, um eine abschließende Aussage treffen zu können.

8.7 Fazit und Aussicht

Das Sulfid-Konzentrat enthält nach der Flotation größtenteils Pyrit, an welches auch der WKR Cobalt gebunden ist. Der Gehalt der Zielstoffe Kupfer, Zink und Blei ist verglichen mit gängigen Einsatzstoffen in den jeweiligen Verarbeitungsrouten gering.

Eine Untersuchung der Weiterverarbeitung des Konzentrats ergab, dass sich prinzipiell Schwefelsäure aus dem Konzentrat durch Rösten produzieren lässt und dass der Austrag von dem Prozessstörstoff Arsen hierbei vermutlich gering ist. Das Rösten der Konzentrate ist ebenfalls Voraussetzung dafür, dass in den Folgeprozessen Cobalt für die Laugung zugänglich ist. Es wurden zwei prinzipielle Verfahrensrouten identifiziert, durch welche die Wertstoffe Kupfer, Zink, (im Falle der Ammoniaklaugung) Blei und (im Falle der Einspeisung in die Zinkindustrie) Cobalt gewonnen werden könnten.

Diese sind zum einen die atmosphärische Laugung des Konzentrats nach einer Röstung mit Schwefelsäuregewinnung und die anschließende Einspeisung in die Zinkgewinnung bzw. die Verarbeitung nach einem ähnlichen Prinzip. Gegen diese Variante spricht, dass sich aufgrund von Hintergrundgesprächen sowie allgemeinen Abschätzungen vermuten lässt, dass dies nicht rentabel wäre, ein hoher Chemikalieneinsatz durch die partielle Mitauflösung des Eisens erforderlich ist und der Laugungsrückstand aufgrund der hohen Bleibelastung vermutlich einer kostenintensiven Deponierung zugeführt werden muss.

Zum anderen wurde eine Ammoniaklaugung durchgeführt, die eine selektive Gewinnung von Zink und Kupfer ermöglicht. Im Anschluss an die Ammoniak-Laugung könnte ein Großteil des Bleis durch Citronensäure aufgenommen und danach Schwefelsäure gewonnen werden. In diesen Laugungen wird nur ein kleiner Teil an Störstoffen mitgelaugt, das Ammoniak kann recycelt werden, der Rückstand ist deutlich hinsichtlich der Zielstoffe abgereichert und die Zielstoffe können relativ leicht in Konzentrate überführt werden. Allerdings kann mit dieser Prozessroute Cobalt nicht gewonnen werden, die Produkte müssen in weiteren Prozessen verarbeitet werden, die genannten Laugemittel sind teurer als Schwefelsäure und die Prozesse auch weniger verbreitet.

Eine genaue Bewertung der entwickelten Prozesse ist aufgrund fehlender Daten sowie weiterhin nötiger Optimierungsversuche schwierig. Durch die Vorteile hinsichtlich der Selektivität und der einfacheren Prozessführung sowie das Wissen, dass die Verwertung durch eine schwefelsaure Laugung vermutlich nicht ökonomisch ist, sollte in weiteren Untersuchungen der Ansatz zur selektiven Laugung mit Ammoniak und Citronensäure weiterverfolgt werden.

Hinsichtlich der WKR lässt sich festhalten, dass die Gehalte in den Prozesslaugen relativ niedrig sind und eine Gewinnung daher unwahrscheinlich ist. Im Falle der Ammoniaklaugung verbleiben die Elemente Gallium, Indium und Cobalt größtenteils in dem Feststoff. Während der Laugung mit Schwefelsäure wird zwar bei richtiger Parameterwahl ein Großteil des Indiums und Cobalts in die Lauge überführt, jedoch müsste für eine gutes Cobalt-Ausbringen das Material geröstet werden, was jedoch das Indium-Ausbringen stark senkt. Gallium ist größtenteils mit der silikatischen Mineralphase im BTM assoziiert, sodass es nicht in das Sulfid-Konzentrat gelangt. Für Cobalt und Indium konnten in der Zink-Gewinnungsrouten prinzipielle Ausschleusungspunkte und Techniken identifiziert werden. Allerdings ist der Gehalt in der flüssigen Phase so niedrig, dass eine Gewinnung derzeit nicht realistisch erscheint.

9 Untersuchungen zur weiteren Aufbereitung und Verwertung des Barytkonzentrats

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Der gewonnene Baryt erreicht nach der Flotation eine hohe Reinheit, ca. 70 % nach der Rougher und 90 % nach der Cleaner-Flotation. Je nach Einsatz werden jedoch weitere Konditionierungsstufen benötigt, um die Anforderungen der Industrie sowie geltende Grenzwerte zu erfüllen. Ein Einsatz als Bohrspat, Chemiespat und Off-Colour-Farbpat scheint technisch möglich, realistisch ist dieser vor allem als Bohrspat. In diesem Fall muss das Produkt klassiert oder mit zusätzlichem Baryt versetzt werden, um die geforderte PGV zu erreichen. Eine thermische Behandlung bei 300 °C unterbindet die schäumenden Eigenschaften der im Flotat verbliebenen Chemikalien. Der Blei-Gehalt (bis zu 0,3 %) ist dafür verantwortlich, dass viele andere Absteuerungswege nicht möglich sind. Es konnte gezeigt werden, dass eine Laugung mit Citronen- oder Salzsäure einen Großteil des Bleis entfernt.

In diesem Kapitel werden zur Untersuchung der weiteren Aufbereitung und Verwertung des Barytkonzentrats zunächst die relevanten Verwendungsmöglichkeiten und deren spezifische Anforderungen zusammengefasst (9.1). Danach werden einige wichtige Charakteristika des Barytkonzentrats (9.2) und Versuche zur weiteren Aufbereitung des Materials dargestellt (9.3).

Die für dieses Kapitel verwendeten Daten sind in Teilen der studentischen Arbeit von Lübke [251] entnommen worden.

9.1 Übersicht der Verwendungen und Anforderungen

Die wichtigsten Verwendungsbereiche von Baryt sind die Tiefbohrtechnik (zur Einstellung der Bohrspülungsdichte), chemische Produkte (Bariumverbindungen und -metall), die Kunststoff- sowie Farben- und Lacke-Industrie (Füllstoff/teilweise Pigment) und Bauindustrie (Schwer- und Strahlenschutzbeton). Jede Anwendung hat ihre eigenen Anforderungen sowie zugrundeliegenden Normen, Gesetze und Standards [252]. Tabelle 44 fasst die wichtigsten Verwendungen von Baryt, den jeweiligen geschätzten Anteil, eine Auswahl potenzieller Abnehmer in Deutschland, gängige Anforderungen sowie eine Auswahl an relevanten Normen/Gesetze in Deutschland zusammen. Im Folgenden sollen aufbauend auf die Tabelle die wichtigsten Anforderungen für die verschiedenen Verwendungsarten vorgestellt werden. Analysen zu nötigen Konditionierungsschritten des Barytkonzentrats werden in 9.3 beschrieben.

Tabelle 44: Übersicht über verschiedene Verwendungen von Baryt. Eigene Darstellung auf Basis von Kuhn und Duba ergänzt um relevante Normen und Gesetze sowie potenzielle Abnehmer [252]

Verwendung (Bezeichnung der Produktkategorie)	Anteil an Baryt- Produktion (weltweit)	Pot. Abnehmer in Deutschland (Beispiele)	Gängige Anforderungen	Auswahl wichtiger Normen/Gesetze in Deutschland
Tiefbohrtechnik (Bohrspat)	80 - 90 %	Geothermie-, Erdgas- und Erdöl-Industrie (u.a. Wintershall, Baker Hughes, Burkhardt)	Dichte, Korngröße, keine schäumenden Eigenschaften, Schadstoffe, $c_{Ba} > 92 \%$	DIN EN ISO 13500:2011-04, BBodSchV, GrwV
Chemische Produkte (Chemiespat)	10 %	Blanc Fixe, Bariumsalmz-Hersteller (v.a. Solvay, Venator)	$c_{Si,Ca,Fe,BMS} \text{ u. v. m.},$ $c_{Ba} > 93 \%$	
Füllstoff (Weißspat/Farbspat)	5 - 10 %	Farben- und Lackhersteller (BASF, Akzo Nobel, Du Pont), Kunststoffhersteller (Du Pont, BASF, Drossbach, SGL Carbon)	$c_{Ba} 75 - 98 \%$, $R_y > 89 \%$, sehr geringe Korngröße, Oberflächeneigen- schaften, c_{Fe,Ca,BMS,Sr,SiO_2}	u.a. DIN EN 71-3, EU-VO 10/2011, sehr unterschiedliche Anforderungen
Füllstoff (Off-Colour Späte/Farbspat)			$R_y > 66 \%$, $c_{Ba} > 82 \%$, sehr geringe Korngröße, Oberflächeneigen- schaften, c_{Fe,Ca,BMS,Sr,SiO_2}	u.a. DIN EN 71-3, EU-VO 10/2011, sehr unterschiedliche Anforderungen
Bauindustrie (Betonspat)	< 5 %	Schwer- und Strahlenschutzbeton: (HeidelbergCement, Holcim)	Große Körner, c_{BMS}	DIN EN 206, DIN 4226-101

Weißgrad R_y , Bundes-Bodenschutz - und Altlastenverordnung BBodSchV, Grundwasserverordnung GrwV

Die bei weitem wichtigste Anwendung von Baryt liegt in der Tiefbohrtechnik. Aufgrund des Fokus auf die Dichte der Bohrspülung sowie der Anwendung als Suspension sind die wichtigsten Anforderungen die Korngröße ($Q_{3,<6 \mu m} < 30 \%$, $Q_{3,>75 \mu m} < 3 \%$), die Oberflächeneigenschaften (hydrophil, nicht schäumend) sowie der Baryt-Gehalt ($> 92 \%$). Zudem soll der Anteil wasserlöslicher Erdalkalimetalle wie Calcium nicht größer als 250 mg/kg sein. [252, 253]

Da die Spülungen in den Boden eingebracht werden, muss das Baryt-Konzentrat nach Rücksprachen mit zuständigen Behörden ggf. gewissen Anforderungen nach Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (Wirkungspfad Boden-Mensch, Prüfwerte für Industrie- und Gewerbegrundstücke) sowie der Grundwasserverordnung genügen.

Bei dem Einsatz von Baryt als Ausgangsstoff in der chemischen Industrie gibt es keine allgemeingültigen Normen und Standards. Der Einsatz, auch unreiner Baryt-Konzentrate, ist theoretisch möglich. Gespräche mit zwei der größten Firmen (Solvay, Venator) in diesem Segment ergaben jedoch, dass in der Praxis hochreine, handgeklaubte Baryt-Stücke genutzt werden, um die Kosten für die Abtrennung von Störstoffen möglichst gering zu halten. Als unerwünscht werden alle umweltschädlichen Schwermetalle (Blei, Arsen, Antimon usw.) angeführt. Weiterhin werden Calcium, Silizium und Sulfidschwefel als Prozessstörstoffe betrachtet. Deswegen kann diese Verwendung aufgrund der Korngröße sowie des Gehalts an Störstoffen ausgeklammert werden, da im Moment kein Absatzmarkt vorhanden ist. Falls die Baryt-Preise steigen, könnte eine Verwendung in der chemischen Industrie aber wirtschaftlich interessant sein.

Baryt wird aufgrund seiner hohen Dichte, Schall- und Strahlungsabsorption, chemischer und thermischer Beständigkeit, vgl. niedrigen Kosten und seines hohen Weißwerts (in reinen Mineralen) in vielen Produkten als Füllstoff, Streckmittel oder Pigment eingesetzt. Produkte sind z.B. Farben, Lacke, Kunststoffe, Gummis, Druckpapier, Brems- und Kupplungsbeläge, Spachtel- und Dichtmasse oder Klebstoffe [252]. Aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Anwendungen gibt es auch sehr unterschiedliche Anforderungen, die je nach konkretem Einsatzgebiet variieren können. Baryt-Hersteller und -Händler in Deutschland versuchen in der Regel jeweils die höchsten Qualitätsstufen zu erreichen und zu zertifizieren, um ihre Konzentrate für möglichst viele Anwendungen anbieten zu können.

Es wird grob in Weißspat (hohe Reinheit, hoher Weißgrad) und Off-Colour-Späte (niedrigere Qualitäten, teilweise nur c_{Ba} 82 - 85 % und R_y 66 %) eingeteilt [252]. Die Eignung des vorliegenden Baryt-Konzentrats für spezielle Anwendungen aus diesem Bereich muss individuell untersucht werden, da aufgrund der breiten Palette an möglichen Endprodukten auch viele verschiedene Aspekte relevant sein können. Diese können z.B. Gehalt an Sulfiden, Quarz, Calcium, Eisen, die Korngrößenverteilung und die Oberflächeneigenschaften oder die Farbe sein [252]. Da das Baryt größtenteils in Alltagsprodukte einfließt, sind die allgemeinen gesetzlichen Anforderungen hinsichtlich des Höchstgehalts an umwelt- oder gesundheitsschädlichen Schwermetallen häufig sehr streng [254, 255]. Verschiedene Verordnungen wie die AltabwV, VerpackungsV oder ProduktsicherheitsV können zutreffen.

Der Einsatz in der Bauindustrie geht vorrangig mit den allgemeinen Anforderungen an Beton-Einsatzstoffen einher [256, 257]. Diese Verwendung kann jedoch ausgeschlossen werden, weil Baryt in diesem Anwendungsfall in groben Gesteinskörnungen mit geringem Feinanteil (i.d.R. $Q_{3,63} \mu m < 3 \%$) eingesetzt wird.

Es lässt sich also festhalten, dass auf den ersten Blick vorrangig ein Einsatz des Baryt-Konzentrats als Bohrspat oder als Off-Colour-Spat möglich scheint. Hierzu sollen im Folgenden einige Konditionierungsversuche sowie genauere Analysen durchgeführt und beschrieben werden. Der Fokus liegt auf Bohrspat, da dieser einen deutlich größeren Marktanteil einnimmt und die Anforderungen stärker standardisiert sind.

9.2 Charakterisierung des Baryt-Konzentrats

Wie bereits in Kapitel 7 dargelegt, enthält das Baryt-Rougher-Flotat je nach Flotation 68 - 75 und das Cleaner-Flotat 89 - 95 % Baryt. In RDA-Untersuchungen werden verschiedene Carbonat- und Silikat-Verbindungen gefunden (Abbildung A 22). Das Baryt-Konzentrat ist nach der Cleaner-Flotation hellgrau und, wie auch das Ausgangsmaterial, feinkörnig. Abbildung 150 zeigt die PGV eines Baryt-Cleaner-Flotats.

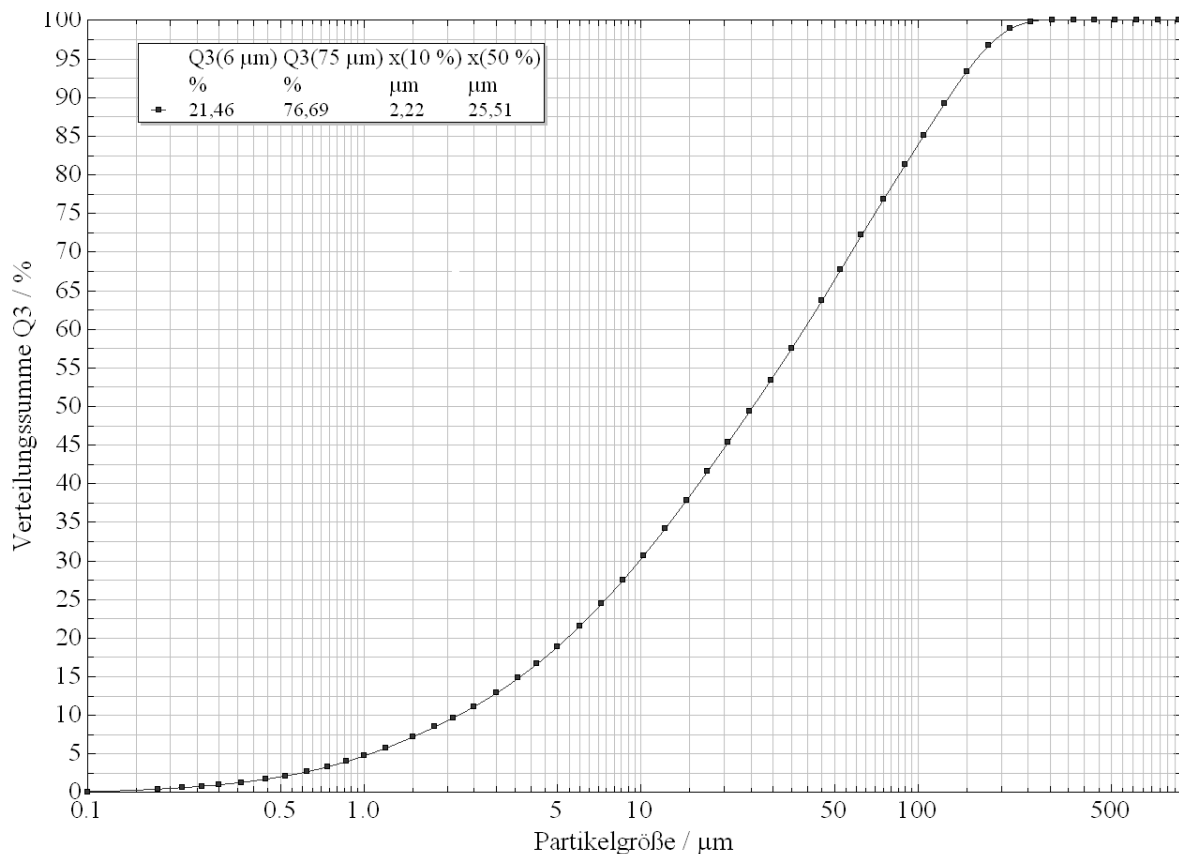


Abbildung 150: PGV eines Baryt-Cleaner-Flotats aus der verschalteten Flotation (siehe 7.5)

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, hat das Flotat einen x_{50} -Wert von 25,5 μm und ist damit etwas größer als das Ausgangsmaterial. Dies lässt sich mit der Mineralisation erklären, durch welche Baryt tendenziell die größten (und am wenigsten verwachsenen) Körner in dem Material bildet (siehe 3.4) sowie die Anreicherung größerer Partikel durch die Flotationskinetik. Für eine Verwendung als Bohrspat ($Q_{3;<6\text{ μm}} < 30\%$, $Q_{3;>75\text{ μm}} < 3\%$) müsste ggf. ein Teil des größeren Materials abgesiebt und ggf. leicht aufgemahlen werden, da $Q_{3;>75\text{ μm}}$ des Material 23,31 % beträgt. Alternativ könnte weiteres,

feines Baryt-Pulver zugesetzt werden, um die gewünschte Körnungslinie bereitzustellen. Es ist jedoch zu erwarten, dass sich bei einer Kreislaufführung in der Flotation durch die ausgetragenen feinen Baryt-Partikel die PGV ins feinere Spektrum verschiebt.

Die Dichteuntersuchungen des Bergeteichmaterials, Baryt-Rougher-Flotats und Baryt-Cleaner-Flotats mit Pyknometern nach DIN EN ISO 13500 ergab eine Dichte von 3,44, 3,65 bzw. 4,2 g/cm³. Das Cleaner-Flotat erfüllt somit die Anforderung an die Minstdichte. Da die Dichte sehr nah an dem unteren Grenzwert liegt, ist eine Vermischung mit anderen Baryt-Konzentraten möglicherweise nötig, um die geforderte Minstdichte durchgehend zu gewährleisten.

Mit den durchgeführten Eluattests (siehe Tabelle 45 f.) wurde der Anteil des löslichen Carbonats bestimmt. Zwar folgt die Bestimmungsmethode nicht den Vorgaben nach DIN EN ISO 13500, jedoch ist durch die gewählte Analyse (direkte chemische Analyse des gelösten Calciums statt Titration) ein ähnlich genaues Ergebnis zu erwarten. Der lösliche Calciumanteil des Baryt-Cleaner-Konzentrats liegt mit 200 - 230 mg/kg unter dem maximal zulässigen Gehalt von 250 mg/kg.

Das Baryt-Konzentrat schäumt stark, wenn es suspendiert wird und Luft in die Flüssigkeit eingeführt wird. Diese schäumende Wirkung müsste für einen Einsatz als Bohrspat eliminiert werden.

Im Folgenden sollen einige Charakterisierungen des Baryt-Flotats erfolgen, die möglicherweise zur Genehmigung des Baryts beim Einsatz als Bohrspat von Seiten der Behörden verlangt werden. Allerdings würden diese Nachweise nur in dem Fall nötig, wenn das Austreten von Bohrsuspension oberflächennah oder in grundwasserführenden Schichten möglich erscheint.

Hinsichtlich der möglichen Zulassung als Bohrspat müsste in Deutschland situationsabhängig nachgewiesen werden, dass über den Wirkungspfad Boden-Mensch keine Gefahr ausgeht. Tabelle 45 zeigt die erhobenen Analysedaten im Vergleich mit den Prüfwerten für Industrie- und Gewerbegrundstücke nach BBodSchV. Die Herstellung des Eluats unterschied sich hierbei leicht von der in der Verordnung vorgegebenen Durchführungsanweisung, da nicht ausreichend Material zur Verfügung stand. Die Versuchsanordnung wurde proportional verkleinert, sodass nicht mit wesentlichen Verzerrungen der Messdaten gerechnet werden muss.

Die Rohdaten der Messungen per Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrographen hinsichtlich organischer Verbindungen zu Tabelle 46 f. finden sich in Abbildung A 3 ff. im Anhang.

Tabelle 45: Untersuchung des Wirkungspfad Boden-Mensch (BBodSchV) für Baryt-Produkte. Feststoffkriterien

Element/Stoff	Prüfwerte Industrie- und Gewerbegrundstücke	Baryt-Rougher-Flotat	Baryt - Cleaner Flotat
As	140	160	142
Pb	2 000	4470	2789
Cd	60	<10	<10
Cr	1 000	270	<50
Ni	900	790	<50
Hg	80	<10	<10
Aldrin	-	n.d. GC-MS	n.d. GC-MS
Benzo(a)pyren	12	n.d. GC-MS	n.d. GC-MS
DDT	-	n.d. GC-MS	n.d. GC-MS
Hexachlorbenzol	200	n.d. GC-MS	n.d. GC-MS
Cyanide	100	n.d. GC-MS	n.d. GC-MS

Nachweisgrenzen durch „<“ gekennzeichnet. „n.d.“: unter Nachweisgrenze des Gaschromatographen mit Massenspektrometer, Nachweisgrenze nicht quantifiziert.

Die Untersuchungen des Baryt-Rougher und Baryt-Cleaner-Flotats zeigten keine eluierbare organischen Schadstoffe und konnten allgemein die Grenzwerte einhalten. Es wurde zwar Tluol in den Eluaten gemessen, jedoch konnte dies auf das genutzte Lösemittel in der Analyse zurückgeführt werden (siehe Abbildung A 3 ff.). Nur Arsen und Blei liegen nach der Reinigungsflotation noch leicht über dem Grenzwert. Beide Werte sind so nah am Grenzwert, dass durch ein Vermischen des Konzentrats mit anderem Baryt-Material (z.B. zum Einstellen der Körnung) der Grenzwert eingehalten werden könnte.

Hinsichtlich des möglichen Kontakts mit Grundwasser müssten gegebenenfalls auch Kennwerte der GrwV eingehalten werden. Diese sind zusammen mit Messergebnissen für das Baryt-Cleaner-Flotat in Tabelle 46 abgebildet.

Tabelle 46: Untersuchung des Wirkungspfad Boden-Wasser (GrwV) für das Baryt-Cleaner-Konzentrat. Eluatkriterien

Element/Stoff	Prüfwert	Ergebnisse	Element/Stoff	Prüfwert	Ergebnisse
	µg/l	µg/l		µg/l	µg/l
Sb	10	<10	Cyanid, gesamt	50	n.d. GC-MS
As	10	<25	Cyanid, leicht freisetzbar	10	n.d. GC-MS
Pb	25	90	Fluorid	750	n.d. GC-MS
Cd	5	<2,5	Mineralölkohlenwasserstoffe	200	n.d. GC-MS
Cr	50	<2,5	BTEX	20	n.d. GC-MS
Chromat	8	n.d. GC-MS	Benzol	1	n.d. GC-MS
Co	50	<5	LHKW	10	n.d. GC-MS
Cu	50	<5	Aldrin	0,1	n.d. GC-MS
Mo	50	<10	DDT	0,1	n.d. GC-MS
Ni	50	<5	Phenole	20	n.d. GC-MS
Hg	1	<50	PCB, gesamt	0,05	n.d. GC-MS
Se	10	<50	PAK, gesamt	0,2	n.d. GC-MS
Zn	500	57			

Nachweisgrenzen durch „<“ gekennzeichnet. „n.d.“: unter Nachweisgrenze des Gaschromatographen mit Massenspektrometer, Nachweisgrenze nicht quantifiziert.

Die Untersuchung ergab, dass aus dem Baryt-Cleaner-Flotat zu viel lösliches Blei (Faktor 3,6) freigesetzt wird. Für viele weitere Kennwerte konnte aufgrund der Nachweisgrenzen keine genaue Angabe gemacht werden. Es muss aber nicht mit Überschreitungen der Grenzwerte gerechnet werden.

Hinsichtlich des Weissgrads wurde im Labor der Deutschen Baryt-Industrie AG gezeigt, dass durch die Flotation der Weissgrad R_y des Baryt-Konzentrats von 24,2 % (Ausgangsmaterial) auf 43,5 % gesteigert werden kann. Jedoch wird selbst bei Off-Colour-Farbspat häufig bereits ein Wert von 65 % gefordert.

9.3 Versuche zur weiteren Konditionierung des Baryts

In diesem Abschnitt werden verschiedene Versuche zur weiteren Konditionierung des Baryt-Konzentrats dargestellt. Zunächst wird der Einfluss der Baryt-Cleaner-Flotation auf den Gehalt an Baryt und verschiedenen Störstoffen dargestellt, danach werden Versuche zur Zerstörung der schäumenden Chemikalien sowie zur selektiven Laugung von Störstoffen beschrieben.

Die Cleaner-Flotation hat als wesentliche Aufgabe, ein möglichst reines Produkt zu erzielen. Da in Kapitel 7 der Fokus mehr auf der Verschaltung sowie dem Ausbringen lag und im Abschnitt 9.2 gezeigt wurde, dass z.B. hinsichtlich der Blei-Konzentration im Baryt-Konzentrat eine selektivere Flotation sinnvoll sein würde, soll an dieser Stelle kurz auf den zeitlichen Verlauf der Flotation eingegangen werden. Abbildung 151 illustriert das Ausbringen und den Gehalt von Baryt (72 % Baryt im

Einsatzmaterial) und genauer Verlauf der Cleaner-Flotation. Weitere Versuche mit Drückern und anderen pH-Werten sowie Trübedichten ergaben kein befriedigendes Ergebnis, die Dosierung von Chemikalien (Sammler/Schäumer) wurde nicht weiter untersucht, da bereits in Abschnitt 7.4 gezeigt wurde, dass diese zu einem weiteren, unselektiven Austrag von Störstoffen führen.

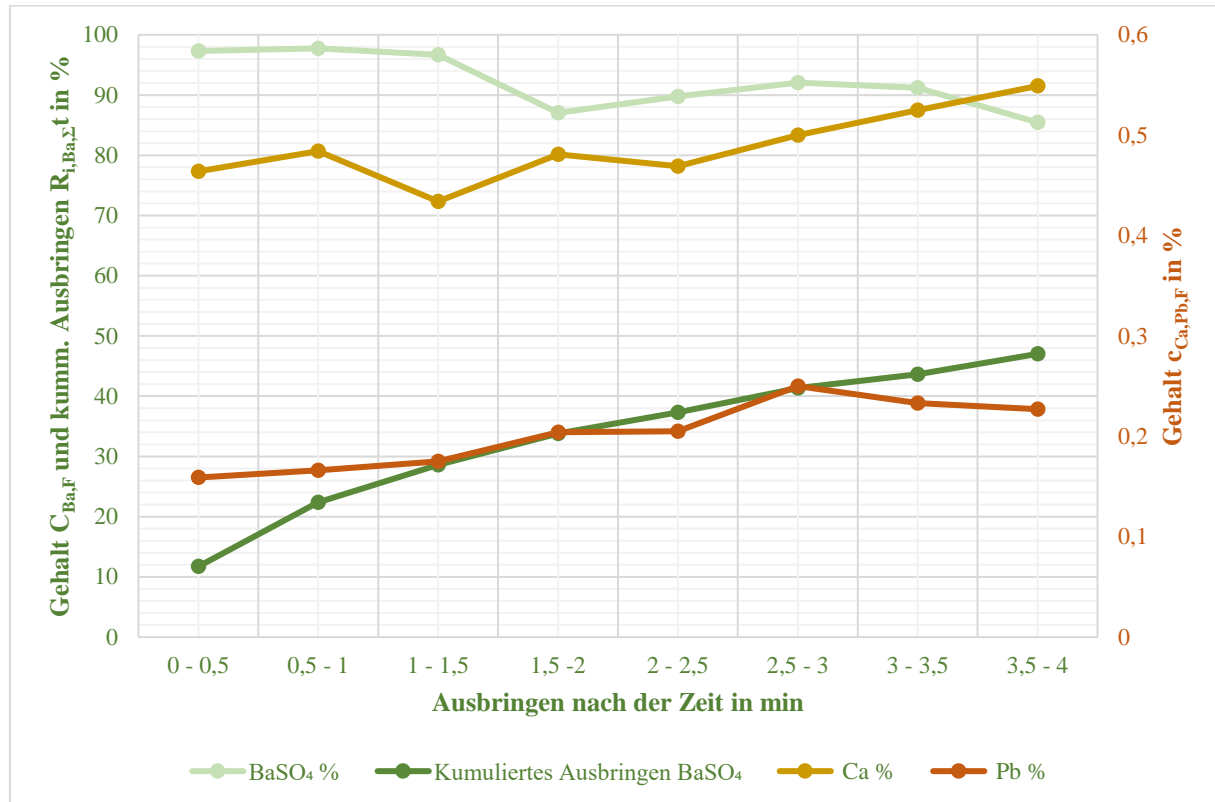


Abbildung 151: Gehalt und Ausbringen verschiedener Elemente in der Baryt-Cleaner-Flotation in Abhängigkeit der Zeit bei 150 g/l Feststoff, pH 11

Abbildung 151 belegt, dass die Cleaner-Flotation in den ersten 1,5 Minuten ein sehr reines Baryt-Flotat (~ 95 %) erzeugt, jedoch nur etwa 20 % des gesamten Baryts ausgetragen wird. Danach steigt das kumulierte Ausbringen bei 4 Minuten auf fast 50 %, der Baryt-Gehalt sinkt jedoch auf ca. 85 % ab. Die Calcium- und Blei-Konzentration steigt in den ersten vier Minuten schwach, aber kontinuierlich an. Bereits bei ca. 2 Minuten Flotation werden 0,2 % Blei (Grenzwert aus BBodSchV) erreicht.

Bei einer weiteren Flotation nach Schäumerzugabe (nicht gezeigt) kann zwar deutlich mehr Baryt ausgetragen werden, der Pb-Gehalt steigt dann jedoch auf bis zu 0,5 % an. Das gleiche gilt für eine Erhöhung der Trübedichte.

Das Baryt-Cleaner-Flotat zeigt in der RDA-Analyse den Reinigungseffekt deutlich (siehe Abbildung A 23). So konnte nur noch Baryt als wesentliche Mineralphase identifiziert werden. Die Mikrosondenanalytik in Abbildung 152 zeigt, dass das Baryt-Konzentrat nahezu komplett aus Baryt besteht. Jedoch werden weiterhin einige Störstoffe festgestellt.

Hinsichtlich der Bereitstellung von Baryt-Produkten könnte es sinnvoll sein, das Baryt-Flotat der ersten 1,5 Minuten und das restliche Flotat separat zu behandeln.

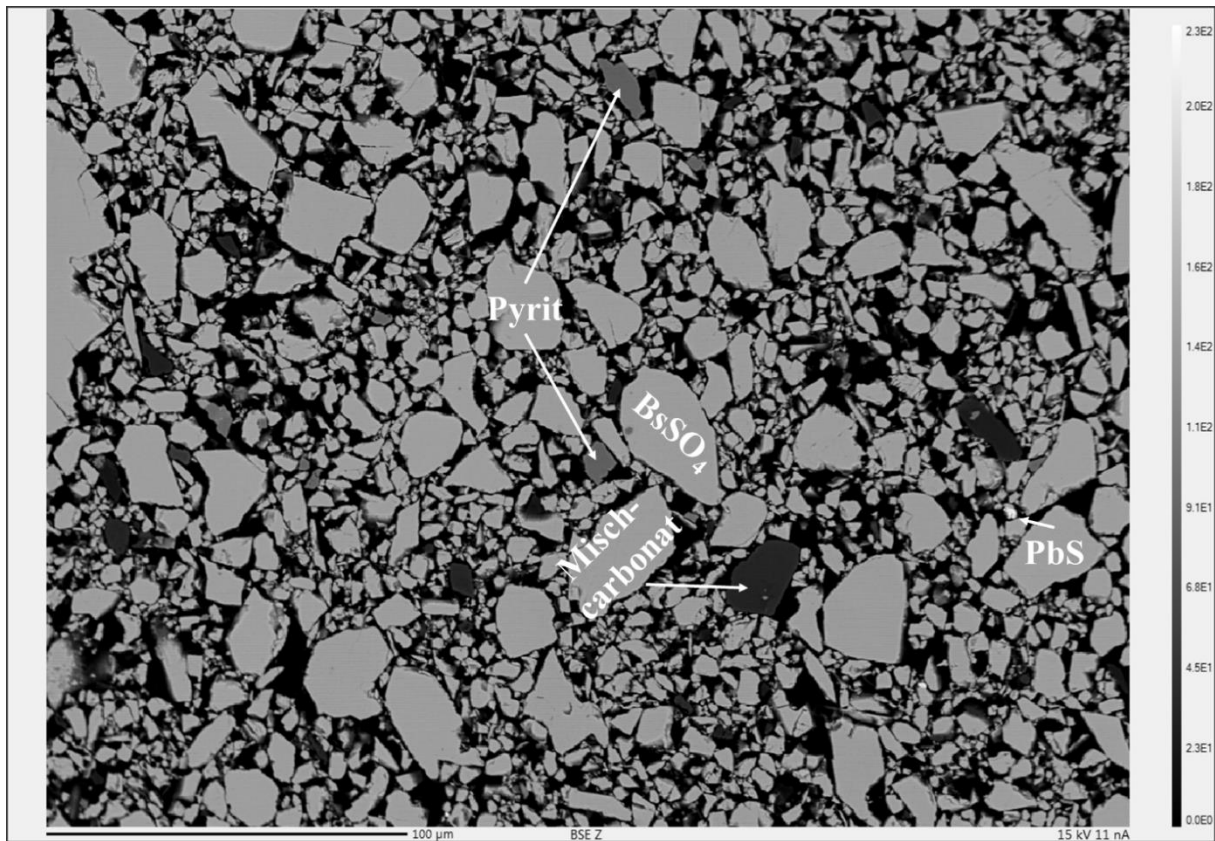
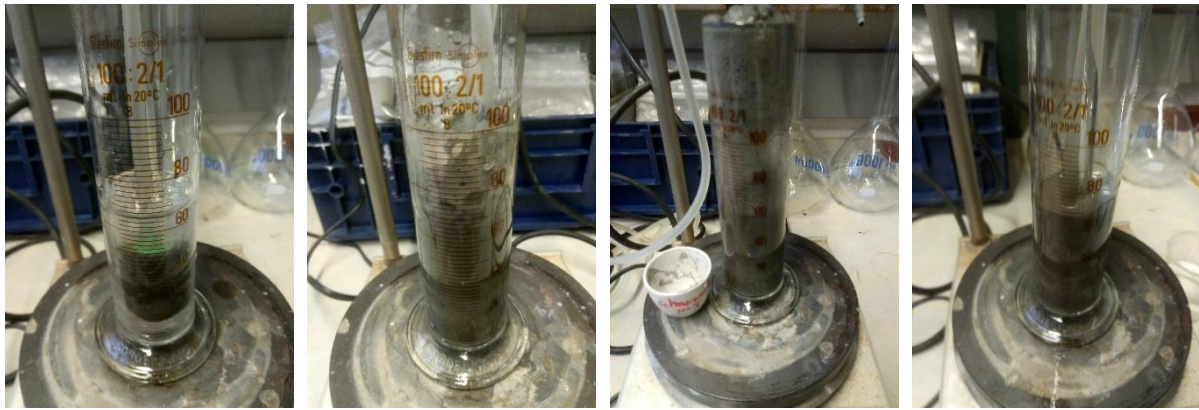


Abbildung 152: Baryt-Cleaner-Konzentrat nach optimierter Flotation

Es wurde weiterhin untersucht, bei welcher Temperatur die auf den Oberflächen des Baryt-Konzentrats verbleibenden Chemikalien zerstört und so die schäumende Wirkung unterbunden werden kann. Aufgrund der niedrigen chemischen Stabilität von Lupromin FP E und Flotanol C07 (Angabe in technischen Datenblättern der Hersteller) wurde das Material bei 25 - 400 °C thermisch behandelt. Hierfür wurde das Flotat mit Blauband-Filter und Unterdruck entwässert und für zwei Stunden in belüfteten, vorgeheizten Öfen erhitzt. Danach wurden 10 g des abgekühlten Feststoffs mit 50 ml deionisiertem Wasser in einem gerührten Messzylinder suspendiert und der Suspension Luft zugeführt, sodass optisch und mithilfe der Messskala die Schaumbildung beurteilt werden könnte. Abbildung 153 zeigt einige ausgewählte Bilder aus den Untersuchungen zur Unterdrückung der schäumenden Eigenschaften.



Deionisiertes Wasser

Unbehandeltes
Material

100 °C

300 °C

Abbildung 153: Bilder aus der Untersuchung zur Unterdrückung der schäumenden Eigenschaften

Es zeigte sich, dass die Schaumentwicklung zunächst bis ca. 100 °C zunimmt, danach wieder abnimmt und bei 300 °C kaum noch festgestellt werden kann. Bei 400 °C gibt es keine Schaumentwicklung mehr, der Feststoff und damit die Suspension verfärben sich durch das Erhitzen leicht rötlich. Dies liegt an verbleibenden Eisensulfidverbindungen und deren Oxidation (7.8).

Es kann vermutet werden, dass zunächst bis ca. 100 °C der Sammler zerfällt und dessen Zerfallsprodukte eine stark schäumende Wirkung haben. Die weiteren Zerfallsprodukte bei höheren Temperaturen weisen keine schäumenden Eigenschaften mehr auf oder gehen in die Gasphase über.

Im Folgenden sollen einige Versuche zur Laugung von Blei aus dem Baryt-Konzentrat vorgestellt werden. Hierfür wurde ein Cleaner-Flotat verwendet, das zwischen 2 - 6 Minuten ausgetragen wurde und 0,25 % Blei enthielt und somit die Anforderungen nach BBodSchV nicht erfüllt. Die Versuchsparameter wurden in Anlehnung an Abschnitt 8.5 gewählt, die Beschreibung der Versuchsdurchführung findet sich in 5.5.3.

Bei allen Säuren zeigt sich mit steigendem Säureeinsatz auch ein erhöhtes Ausbringen. Hierbei ist der Unterschied von 0,01 zur 0,1 mol/l jeweils besonders deutlich. Das höchste Ausbringen von ca. 57 % ermöglichte 1 mol/l Citronensäure mit Wasserstoffperoxid. Höhere Säurekonzentrationen wurden nicht untersucht, da davon ausgegangen wird, dass ein aggressiveres Säuresystem aufgrund des geringen Zugewinns an Ausbringen sowie dem erhöhten Chemikalienverbrauch nicht sinnvoll erscheint. Die geringe Laugung im Vergleich zu den vorgestellten Ergebnissen oben (siehe 8.5.2) könnte an Verwachsungen und einer anderen Mineralform liegen (PbS statt PbCO_3).

Abbildung 154 f. zeigen das Ausbringen ausgewählter Elemente in der Laugung mit Citronensäure in Abhängigkeit des Oxidationsmittel- und Säureeinsatzes.

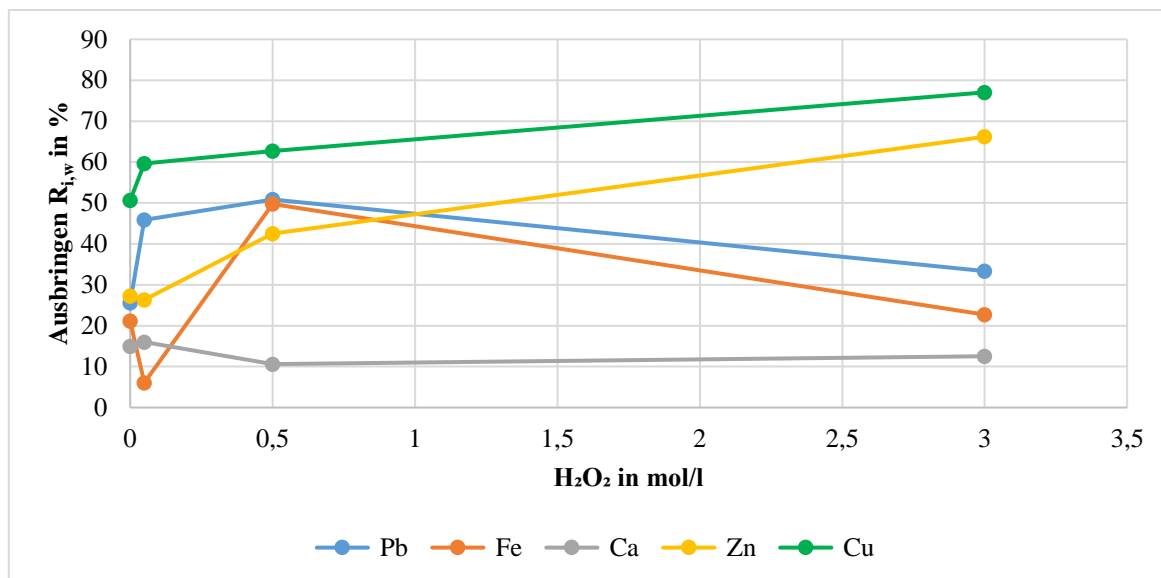


Abbildung 154: Ausbringen aus einer Baryt-Fraktion mit Citronensäure in Abhängigkeit vom Oxidationsmitteleinsatz. 100 g/l Feststoff, 250 U/min, 25 °C, 60 min und 0,1 mol/l Citronensäure

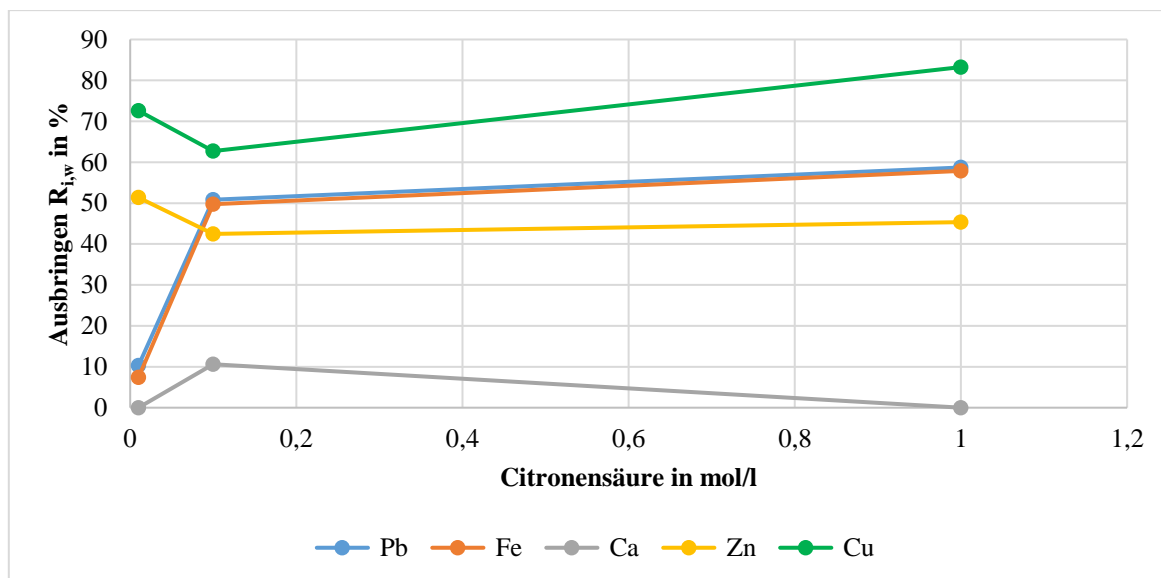


Abbildung 155: Ausbringen aus einer Baryt-Fraktion mit Citronensäure in Abhängigkeit vom Säureeinsatz. 100 g/l Feststoff, 250 U/min, 25 °C, 60 min und 0,1 mol/l H₂O₂

Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass die Blei-Laugung mit Citronensäure stark abhängig unter 0,5 mol/l stark von dem Oxidationsmittel- und Säureeinsatz ist. Hierbei steigt das Ausbringen zunächst bis 0,5 mol/l H₂O₂ deutlich an, danach wird aber vermutlich Galenit direkt oder über das Zwischenprodukt Bleiacetat zum Anglesit (PbSO₄) oxidiert und damit für die Laugung passiviert. Es wurde ein maximales $R_{Pb,W}$ von knapp 60 % bei 0,1 mol/l H₂O₂ und 1 mol/l Citronensäure erreicht. Das Ausbringen liegt so niedrig, weil ein Teil des Bleis in Partikeln eingeschlossen ist (siehe Abbildung A 12 f.) oder während der Laugung zu PbSO₄ umgesetzt wurde. Die weitere Aufmahlung ist energetisch aufwendig und würde die Partikelgröße weiter senken. Daher müsste bei einer Mahlung überprüft werden, ob die Vorgaben zur Körnung weiter erreicht werden können. Wenn vorrangig die groben

Partikel gemahlen werden, müsste dies sogar positiv für die Einhaltung der geforderten Körnung sein. Eisen zeigt bis auf einen Ausreißer ein sehr ähnliches Verhalten wie Blei.

Nach der Laugung mit Citronensäure kann der Prüfwert für Industrie und Gewerbegrundstücke (siehe Tabelle 45) von 0,20 % mit 0,11 % (vor der Laugung 0,25 %) deutlich unterschritten werden.

9.4 Fazit

Die Charakterisierung des Barytflotats sowie die ergänzende Konditionierungsversuche zeigten, dass ein Einsatz als Bohrspat und ggf. Off-Colour-Farbpat möglich scheint. Eine durchgängige Herausforderung ist hierbei der Gehalt an Blei sowie die verbleibenden Unsicherheiten bei den exakten Anforderungen. Dies trifft besonders auf den stark fragmentierten Markt des Off-Colour-Farbspats zu, welcher als Füllstoff in verschiedenen Anwendungen eingesetzt wird.

Zwar müssten im weiteren Abnehmer identifiziert und weitere Untersuchungen zur Erfüllung der Anforderungen durchgeführt werden, es kann aber festgehalten werden, dass zumindest ein Teil des Baryts in marktfähigen Bohrspat überführt werden kann. Mögliche Ansätze zur Erreichung der notwendigen Produkteigenschaften umfassen eine optimierte Verfahrensführung in den Produktcleanern, eine nachgeschaltete Laugung mit Citronen- oder Salzsäure sowie die thermische Zersetzung der im Flotat verbleibenden grenzflächenaktiven Chemikalien, die eine Schaumentwicklung fördern.

Auf der anderen Seite muss aber auch angemerkt werden, dass, nach jetzigem Stand, nicht der gesamte Baryt im BTM in Produkte fließen kann. Aufgrund von Verwachsungen, der geringen Korngröße und der Prozessführung gelangt ein Teil des Baryts nicht in die Cleaner (siehe Kapitel 7). Da eine komplette Prozessverschaltung mit umlaufenden Lasten experimentell nicht darstellbar war, kann der Verlust nicht genau quantifiziert werden. Dieser Verlust kann bei einer weiteren Optimierung und Konditionierung z.B. durch weiteres Aufmahlen der Zwischenfraktionen vor einer erneuten Flotation, ggf. minimiert werden.

10 Untersuchungen zur weiteren Aufbereitung und Verwertung des Inertmaterials

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Die BMS- und Schadstoffgehalte der Bergefraktion konnten durch die Flotation stark gesenkt werden (-70 bis -90 %), jedoch erreichen sie noch nicht die erforderlichen Grenzwerte für einen Einbau in technische Bauwerke. Dies liegt vorrangig an dem enthaltenen Blei (0,38 - 0,51 %). Erste Untersuchungen zeigen, dass eine Deponierung in DK II realistisch erscheint. Im Falle einer weiteren Auftrennung in Mischcarbonat und Mischsilikat könnten die resultierenden Fraktionen möglicherweise als Neutralisationsmittel bzw. als Ersatzstoff für die Bauindustrie interessant sein. Für einen Einsatz in der Bauindustrie ist vermutlich eine Laugung zur Entfernung verbleibender Schadstoffe und/oder eine Abtrennung einer designierten Silikat/Carbonat-Fraktion nötig

In diesem Kapitel werden analog zu Kapitel 9 zunächst die relevanten Verwendungsmöglichkeiten und deren spezifische Anforderungen zusammengefasst (10.1). Es folgen einige wichtige Charakteristika der Berge-Fraktion (10.2) und Versuche zur weiteren Aufbereitung des Materials (10.3). Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung einer Flotation sowie der Verwertung des Sulfid-Konzentrats, sodass die Ausführungen dieses Kapitels recht knapp sind.

10.1 Übersicht der Verwendungen und Anforderungen

Die resultierenden Berge aus dem Flotationsprozess bestehen größtenteils aus Silikat und Carbonat (siehe 10.2 bzw. 7.5 sowie Abbildung A 14) und könnten ggf nach einer weiteren Konditionierung als IM verwertet werden. Hierfür kommen prinzipiell die Nutzung als Bodenmaterial, die Nutzung des hohen Silikatanteils oder des Carbonatanteils in Frage. Falls die Berge nicht in ein Produkt abgesteuert werden können, müssen die Berge unter Umständen deponiert werden. Dies trifft vor allem zu, falls sie nicht weiter unter Bergrecht stehen. Einige Möglichkeiten zur Verwendungen des Materials sollen in diesem Abschnitt kurz angerissen sowie die jeweils wichtigsten Anforderungen genannt werden.

Falls das IM als Bodenmaterial eingesetzt werden soll, gelten je nach Einsatzart die Vollzugshilfe zu § 12 BBodSchV (im Falle des Auf- oder Einbringens in eine durchwurzelbare Bodenschicht) oder die Einstufung nach den Technischen Regeln für die Verwertung von Bodenmaterial, welche von der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall verabschiedet wurde. Die Verwendung nach BBodSchV ist streng reglementiert, sodass ein Einsatz als Boden, der stark mit der Biosphäre interagiert, ausgeschlossen werden kann.

Die Verwertung außerhalb der durchwurzelbaren Bodenschicht wird in LAGA M 20 II geregelt. Durch vorgegebene Grenzwerte werden im Abfallbereich verwertbare Böden in die Kategorien Z 0 - Z 2 eingeteilt. Die Kategorie Z 0 ermöglicht einen nahezu uneingeschränkten Einbau in nicht durchwurzeltem Bereich, Böden der Kategorie Z 2 dürfen nur eingeschränkt und unter Wahrung definierter Sicherungsmaßnahmen in technischen Bauwerken eingebracht werden. Die Hauptkriterien sind hierbei neben der PGV der Gehalt an potenziellen Schadstoffen, deren Eluatverhalten, der Glühverlust sowie der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit der Eluate. Ähnliche Werte werden zur Einstufung des Materials bei einer Deponierung herangezogen, wobei die Grenzwerte in diesem Fall deutlich höher liegen und eine Zuordnung in die Klassen DK 0 - DK IV nach DeponieV erfolgt. DK 0 erlangen sogenannte Inertabfälle mit geringer Belastung, DK IV bedeutet die Untertagedeponie für gefährliche Abfälle. Die Zuordnungswerte sind in Tabelle A 61 f. zusammengefasst und werden in Abschnitt 10.2 auf die vorliegende Bergefraktion übertragen. Eine Einordnung nach DeponieV ist äußerst wichtig, da die Preise für die Deponierung stark von der Deponieklasse abhängen. Es muss für ein deponierbares Material, d.h. z.B. trocken und schütffähig, mit Annahmekosten von ca. 15 €/t (DK 0) bis über 100 €/t (DK IV, Stand Herbst 2018, Auskunft ngs) gerechnet werden, wobei die tatsächlichen Gesamtkosten je nach Fall und inklusive Transport sowie Konditionierung deutlich höher liegen können. Eine weitere Verwertung wäre vor diesem Hintergrund äußerst sinnvoll.

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit keine ausführlichen Untersuchungen zur weiteren Verwertung des Bergematerials durchgeführt wurden, sollen ein paar mögliche Zielprodukte genannt werden.

Aufgrund der sehr feinen PGV könnte das Material ggf. nach einer Schadstoffreduktion als Dichtmaterial genutzt werden, wenn die geltenden Bestimmungen (Z - Werte) eingehalten werden. Zum Einbau gelten weiterhin spezifische Standards und Verordnungen, die von der Verwendung abhängen. Im Fall der Deponiebasisabdichtung sind dies z.B. der Bundeseinheitliche Qualitätsstandard 2-3 *Mineralische Basisabdichtungskomponenten aus Deponieersatzbaustoffen* der LAGA Ad-hoc AG Deponietechnik aus dem Jahr 2017.

Ebenfalls aufgrund der geringen Korngröße sowie großen Masse ist die Herstellung von Baustoffen wie Ziegeln und der Zuschlag in Beton/Zement prinzipiell denkbar, wobei auch hier mit vielen unerwünschten Schad- und Störstoffen im Material gerechnet werden muss. Im Fall der Betonherstellung könnte die derzeit in Deutschland umgesetzte Energiewende eine besondere Chance darstellen. In verschiedenen Betonprodukten werden derzeit z.B. gemäß DIN EN 450 feinkörnige silikatische Fraktionen aus der Rauchgasentschwefelung in Kohlekraftwerken eingesetzt, um eine Reihe an Materialeigenschaften wie etwa die Verarbeitbarkeit, die Wasseraufnahme, die Verdichtbarkeit und die Dauerhaftigkeit zu verbessern. Durch den anvisierten Ausstieg aus fossilen Brennstoffen suchen die Betonhersteller mittelfristig nach geeigneten silikatischen Ersatzquellen, da das Aufmalen aus primären Materialien relativ teuer und nicht nachhaltig ist. Allein aus der Steinkohleverstromung in Deutschland fließen jedes Jahr fast 3 Mio. t silikatische Flugaschen in die Betonherstellung [258, 259].

Der Carbonat-Anteil des Bergeteichmaterials scheint weniger Nutzungsmöglichkeiten zu bieten. Allerdings gibt es in der Literatur und Praxis Beispiele in welchen carbonathaltiges Gestein als günstiges Neutralisations- oder Puffermittel prozessintern recycelt wird [260, 261]. Eine separate Carbonat-Fraktion aus der Berge-Fraktion könnte bei der Umsetzung einer sauren Laugung des Sulfid-Konzentrats zur Neutralisation der Abwässer oder zur Neutralisation der Grubenwässer aus dem Rammelsberg eingesetzt werden.

10.2 Charakterisierung der Berge

Wie bereits in Abschnitt 7.5 erwähnt und in Mikrosondenuntersuchungen bestätigt wurde (siehe Abbildung A 14), besteht das Bergematerial der entwickelten Flotation größtenteils aus IM. In diesem Abschnitt wird das Material eingehender vor dem Hintergrund einer weiteren Nutzung charakterisiert. Abbildung 156 zeigt die berechnete Phasenzusammensetzung des Bergematerials im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial in den verschalteten Versuchen. Es sei darauf hingewiesen, dass aufgrund der zugrundeliegenden Definition der Phasen (siehe Abschnitt 3.4 sowie 5.3.3.1) sowie den erfolgten Aufbereitungsschritten zu einer leichten Verzerrung der Zusammensetzung kommen kann. Dies trifft insbesondere für Phasen zu, die nicht betrachtet wurden (z.B. oxidische Buntmetallphasen) und Elemente, die mehreren Phasen zugeordnet werden (Eisen). So zeigt die RDA zwar tatsächlich hauptsächlich Minerale, die der Silikat- und Carbonatphase zugeordnet werden können, neben Baryt zeigen sich jedoch auch teilweise Ausschläge, die auf Pyrit hindeuten (Abbildung A 28). Die Berechnung bietet trotzdem eine gute Übersicht.

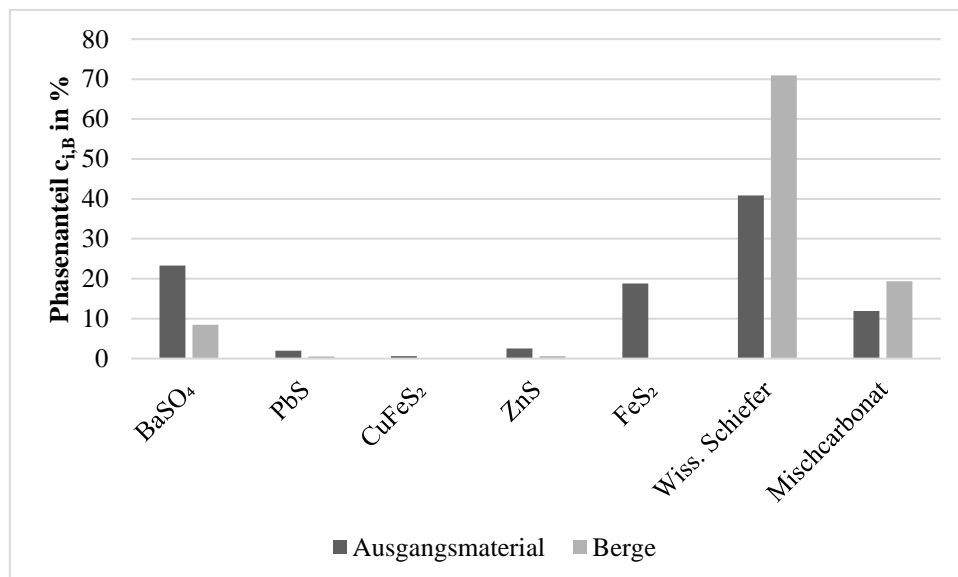


Abbildung 156: Berechnete Phasenzusammensetzung des Bergematerials im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial in den verschalteten Versuchen

Die Abbildung illustriert deutlich, dass Baryt sowie die sulfidischen Phasen, insbesondere Eisensulfid, in den Bergen deutlich angereichert sind. Auf der anderen Seite hat sich der Anteil der silikatischen (von

ca. 40 auf 70 %) und der carbonatischen (ca. 12 auf 29 %) fast verdoppelt. Wie Tabelle 33 f. zeigen geht dies mit einer Reduktion der Elemente der Baryt- und Sulfid-Phasen von ca. 75 - 90 % einher. Jedoch ist im Falle einer Kreislaufführung in der Flotation möglicherweise mit einem höheren Anteil der betreffenden Phasen zu rechnen.

Tabelle 47: Gehalt der Hauptbestandteile der Berge aus der verschalteten Flotation (Beispiel) und Veränderung in Bezug auf Ausgangsmaterial

Element	Ba	Cu	Zn	Pb	Fe	Si	Al	Ca	K	Mg	Mn	S
Gehalt in %	4,80	0,02	0,35	0,45	5,30	17,15	6,49	5,86	3,02	2,48	1,50	1,4
Veränderung in %	-79	-90	-78	-73	-57	74	64	67	50	65	58	-90

Tabelle 48: Gehalt ausgewählter Spurenelemente in den Bergen aus der verschalteten Flotation (Beispiel) und Veränderung in Bezug auf Ausgangsmaterial

Element	Sb	As	Cd	Ag	Co	Au	Ga	In	Tl
Gehalt in ppm	81,24	58,85	7,30	6,18	20,80	<1	30,42	3,00	11,76
Veränderung in %	-59	-90	-79	-82	-87	-	48	-50	-82

Ausreißer sind Eisen, dessen Gehalt durch den Anteil im Mischcarbonat nicht so stark absinkt, sowie Indium. Im Falle des Indiums schlägt sich die geringe Korrelation mit der Sulfidphase (3.4) sowie die analytischen Schwierigkeiten durch sehr niedrige Gehalte wieder. Es erhärtet sich also der Verdacht, dass Indium nicht ausschließlich in den BMS eingebaut wird sondern auch in anderen Mineralphasen des IM enthalten ist. Es kann festgehalten werden, dass ein Großteil der potenziellen Schadstoffe aus dem Material durch die Aufbereitung entfernt wurde. Bei den Elementen der silikatischen- und carbonatischen Mischphase wird die starke Anreicherung bestätigt. Mikrosondenuntersuchungen legen nahe, dass verbleibende Sulfid-Partikel größtenteils stark mit silikatischen oder carbonatischen Mineralphasen verwachsen sind (siehe Abbildung A 14 f.).

Tabelle 49 zeigt die Einstufung des Materials nach LAGA M20 sowie Deponieverordnung. Werte, die einer Nutzung als Boden (Z 2 nicht erreicht; Eingeschränkter Einbau mit definierten technischen Sicherheitsmaßnahmen) oder einer Einstufung als DK I (nicht-gefährlicher Abfall mit sehr geringem organischen Anteil) im Wege stehen, sind unterstrichen. Kategorien, bei welchen durch die Nachweisgrenze der genutzten Analytik oder ein knappes Erreichen einer Zuordnungsklasse weitere Untersuchungen empfohlen sind, wurden mit einem „*“ versehen.

Tabelle 49: Darstellung der Feststoffwerte und Einstufung des Bergematerials nach LAGA M 20 sowie DepV

	Berge			Anfangsmaterial			Einheit
	Wert	Z-Wert	DK-Klasse	Wert	Z-Wert	DK-Klasse	
Summe BTEX	n.d.	Z 0*	DK 0*	n.d.	Z 0*	DK 0*	ppm
Summe PCB	n.d.	Z 0*	DK 0*	n.d.	Z 0*	DK 0*	ppm
MKW (C10-C22)	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
MKW (C10-C40)	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
Summe PAK (nach EPA)	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
Benzo(a)pyren	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
Extrahierbare lipophile Stoffe in Originalsubstanz	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	%
Arsen	50-75	Z 2	DK 0	500-650	<u>zu hoch</u>	<u>DK 2</u>	ppm
Blei	3800-5100	<u>Zu hoch</u>	<u>DK 2</u>	15000-19000	<u>zu hoch</u>	<u>DK IV*</u>	ppm
Cadmium	4-8	Z 2	DK 0	25-45	<u>zu hoch</u>	<u>DK III</u>	ppm
Chrom	102	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
Kupfer	180-270	Z 2	DK 0	1800-2200	<u>zu hoch</u>	<u>DK 0</u>	ppm
Nickel	31	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
Quecksilber	< 2	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
Thallium	10-16	<u>Zu hoch</u>	DK 0	45-60	<u>zu hoch</u>	<u>DK III*</u>	ppm
Zink	2800-3600	<u>Zu hoch</u>	DK 0	15000-17000	<u>zu hoch</u>	<u>DK II</u>	ppm
Cyanid, ges.	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
EOX	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
LHKW	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	ppm
PCDD/PCDF	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	Ppt

*Aufgrund der Nachweisgrenze oder Nähe zu Grenzwerten nur qualifizierte Einschätzung, weitere Untersuchungen notwendig. Nachweisgrenzen durch „<“ gekennzeichnet. „n.d.“: unter Nachweisgrenze des Gaschromatographen mit Massenspektrometer, Nachweisgrenze GC-MS nicht quantifiziert. Werte, die eine Einstufung als Boden oder DK I verbieten unterstrichen. GC-MS in Abbildung A 3 ff.

Die Untersuchung der Feststoffzuordnungskriterien ergeben, dass im Gegensatz zu dem Ausgangsstoff, dem BTM des BT BO, bei den meisten Kategorien die DK 0/1 erreicht werden kann. Der einzige Ausreißer ist Blei, durch welche das Material insgesamt in die DK II fällt. Es wurden bei verschiedenen Proben 3800 - 5100 ppm Pb gemessen, für DK I wären jedoch nur 3000 ppm erlaubt. Eine Senkung des Bleigehalts könnte zu deutlich erleichterten Anforderungen bei der Ablagerung und damit niedrigeren Entsorgungskosten führen.

Bei der Zuordnung nach Z-Werten zeigen sich zu hohe Werte bei Blei, Thallium und Zink. Während bei Thallium und Zink der Gehalt um ca. 50 % gesenkt werden müsste, sind dies bei Blei sogar ca. 80 %.

Tabelle 50 enthält analog zu Tabelle 49 Zuordnungswerte, allerdings werden nun die Eluatwerte (DIN EN 12457-4) fokussiert.

Tabelle 50: Darstellung der Eluatwerte und Einstufung des Bergematerials nach LAGA M 20 sowie DepV. Eluatbestimmung nach DIN EN 12457-4

	Berge			Anfangsmaterial			Einheit
	Wert	Z-Wert	DK-Klasse	Wert	Z-Wert	DK-Klasse	
pH-Wert min	8-8,4	Z 0	DK 0	7,3-7,8	Z 0	DK 0	-
pH-Wert max	n.d.	Z 0	DK 0	n.d.	Z 0	DK 0	-
DOC	n.d.	Z 0*	DK 0*	n.d.	Z 0*	DK 0*	mg/l
Phenole	n.d.	Z 0*	DK 0*	n.d.	Z 0*	DK 0*	mg/l
Arsen	<0,25	Z 0*	DK 1*	0,0103	Z 0	DK 0	mg/l
Blei	0,15-0,6	<u>Zu hoch</u>	<u>DK 2</u>	0,4-0,6	<u>Zu hoch</u>	DK 1	mg/l
Cadmium	<0,025	Z 2*	DK 0*	0,005-0,01	Z 2*	DK 1	mg/l
Kupfer	0,003-0,005	Z 0	DK 0	0,01-0,02	Z 2	DK 1	mg/l
Nickel	0,004-0,01	Z 0	DK 0	0,01-0,02	Z 2	DK 1*	mg/l
Quecksilber	<0,05	<u>Zu hoch*</u>	DK 1*	<0,1	<u>Zu hoch*</u>	DK 2*	mg/l
Zink	0,04-0,09	Z 0	DK 0	2,8-3,2	<u>Zu hoch</u>	DK 2	mg/l
Chlorid	< 0,5	Z 0	DK 0	< 0,5	Z 0	DK 0	mg/l
Sulfat	80,9	Z 2	DK 0	> 300	<u>Zu hoch</u>	DK 1	mg/l
Cyanid, gesamt	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	mg/l
Cyanid, leicht freisetzbar	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	mg/l
Fluorid	n.d.	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	mg/l
Barium	0,03-0,09	Z 0	DK 0	0,07-0,1	Z 0	DK 0	mg/l
Chrom, gesamt	<0,002	Z 0	DK 0	<0,0025	Z 0	DK 0	mg/l
Molybdän	<0,010	Z 0	DK 0	n.d.	Z 0	DK 0	mg/l
Antimon	0,01-0,04	Z 2*	DK 1	n.d.	Z 2*	DK 1	mg/l
Antimon - Co-Wert	<0,010	Z 0*	DK 0	n.d.	Z 0*	DK 0	mg/l
Selen	0,04-0,05	Z 2*	DK 1*	n.d.	Z 0*	DK 0	mg/l
Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen	~ 50		DK 0	15500-16700	Zu hoch*	DK III	mg/l
Elektrische Leitfähigkeit	220-240	Z 0	DK 0	340-360	Z 2	DK 0	µS/cm

*Aufgrund der Nachweisgrenze oder Nähe zu Grenzwerten nur qualifizierte Einschätzung, weitere Untersuchungen notwendig. Nachweisgrenzen durch „<“ gekennzeichnet. „n.d.“: unter Nachweisgrenze des Gaschromatographen mit Massenspektrometer, Nachweisgrenze GC-MS nicht quantifiziert. Werte, die eine Einstufung als Boden oder DK I verbieten unterstrichen. GC-MS in Abbildung A 3 ff.

Ähnlich der Feststoffkriterien zeigt sich bei den Bergen eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Ausgangsmaterial, aber das verbleibende Blei führt zu einem erhöhten Blei-Eluatwert und folglich zu einer Einstufung in DK 2. Für DK I dürfte die Bleikonzentration 0,2 mg/l im Eluat nicht überschreiten, gemessen wurden jedoch 0,15 - 0,6. Hinsichtlich der Nutzung als Boden müsste das Eluieren von Blei

und möglicherweise auch Quecksilber unterbunden werden. Die Untersuchung auf organische Bestandteile durch GC-MS zeigte einen minimalen Ausschlag bei Toluol, welcher aber vermutlich auf das Lösemittel zurückgeführt werden kann. Zur genaueren Einstufung des Materials sind in jedem Fall weitere Untersuchungen z.B. hinsichtlich der in der Flotation genutzten Chemikalien nötig.

Dadurch, dass die Zuordnungswerte für DK I nur von Blei nicht erreicht werden und das größtenteils auch nur knapp, scheint es grundsätzlich möglich, dass mit vertretbarem Aufwand eine technische Maßnahme zur Erreichung der DK I gefunden und umgesetzt werden kann. Weiterhin könnten die Berge im Falle einer kompletten Prozessverschaltung der Flotation durch einen höheren Anteil an Silikaten und Carbonaten, die dann in die Bergefraktion gelangen direkt die betreffenden Grenzwerte unterschreiten (siehe 7.6). Allerdings könnten ebenfalls mehr Sulfide in die Berge gelangen. Eine Verwendung als Boden (Einhaltung der Z-Werte) scheint nach jetzigem Stand ohne größere Weiterverarbeitungsschritte nicht möglich.

10.3 Versuche zur weiteren Konditionierung der Berge

Vereinzelt wurden Tastversuche zur weiteren Konditionierung der Berge unternommen, die hier kurz zusammengefasst werden sollen.

Eine Dichtentrennung im Zentrifugalfeld (Falcon-Concentrator) sowie Magnetscheidung (Jones-Matrixscheider mit und ohne Rösten) konnten zwar jeweils eine minimale Anreicherung von Blei erreichen, jedoch nimmt hierdurch der Gehalt im Rückstand kaum merklich ab. Die Flotation von Blei sowie anderen Elementen der Sulfid-Phase ermöglicht auch nach Sulfidisieren (Na_2S) und der Nutzung von Bleibelebern (z.B. Bleiacetat) keine deutliche Reduktion in den Bergen.

Eine Laugung des Bleis und weiterer Störstoffe (siehe Kapitel 8 und Abschnitt 10.3) ist zwar möglich, durch den hohen Anteil an säurelöslichem Carbonat jedoch sehr aufwendig, wie auch durch Versuche belegt werden konnte.

Der Ansatz mit der höchsten Aussicht auf Erfolg wäre vermutlich die Trennung von Carbonat und Silikat durch eine weitere Flotation. Hierdurch könnte eine Carbonatfraktion zur Neutralisierung genutzt und die Silikatfraktion nach einer Laugung zur Entfernung der Störstoffe möglicherweise in eine der oben genannten Produkte überführt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche konnten, ähnlich den in Abschnitt 6.4 beschriebenen, keine befriedigende Trennung erzielen. Tatsächlich waren die Flotate sogar deutlich unreiner als in den Laborflotationen des BTM, was vermutlich darauf zurückgeführt werden kann, dass aus den vorherigen Flotationen noch andere Mineralphasen hydrophobiert waren. Die flotative Trennung von Carbonat und Silikat sowie ggf. die weitere Abreicherung der Sulfide und hierbei insbesondere des Bleis muss in weiteren Arbeiten gründlich untersucht werden. Eine weitere, flotative

Aufbereitung könnte aufgrund der unterschiedlichen Mineralstruktur der Carbonat- und Silikatminerale möglich sein und ist zentrale Voraussetzung für eine sinnvolle Verwertung der Bergefraktion.

10.4 Fazit

Hinsichtlich der Bergefraktion lässt sich aufgrund der niedrigen Anzahl an durchgeführten Versuchen keine abschließende Einschätzung abgeben. Eine erste Charakterisierung des Materials hat ergeben, dass die Bergefraktion bei einer Einordnung nach DepV aufgrund der Grenzwertüberschreitung von Blei sowohl im Eluat als auch dem Feststoff in die DK II fällt. Es bestehen zwar mehrere prinzipielle Zielprodukte für die Berge-Fraktion, wie etwa Baustoffe oder Neutralisationsmittel, sowie entsprechende Ansätze zur weiteren Konditionierung, jedoch müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

11 Gesamtverfahren

Kurzzusammenfassung des Kapitels

Das vorgeschlagene Verfahren zur Wiederaufbereitung des Bergeteichmaterials aus dem Bollrich setzt sich vorrangig aus Flotation, Laugung, Fällung und Lösemittelrückgewinnung zusammen. Es ermöglicht die Massen- sowie Schadstoffreduktion sowie Wertstoffgewinnung, obgleich noch weiteres Verbesserungspotential vor allem hinsichtlich der Rückstände besteht. Damit konnten die wichtigsten Ziele für die Aufbereitung erfüllt und ein mögliches Wiederaufbereitungsverfahren erarbeitet werden. Ob das Verfahren ökologische und ökonomische Vorteile besitzt muss jedoch in weiteren Untersuchungen gezeigt werden.

Das konkrete technische Verfahren ist nur bedingt auf andere Bergeteiche übertragbar, da jede Lagerstätte und somit auch die korrespondierenden Bergeteiche spezifische Eigenschaften und Herausforderungen besitzen. Die allgemeine Herangehensweise könnte jedoch zu einem anderen Umgang mit abgelagerten Bergbaulichen Rückständen und anderen potenziellen anthropogenen Lagerstätten führen.

In diesem Kapitel wird das Gesamtverfahren kurz zusammengefasst (11.1), das Gesamtausbringen abgeschätzt (11.2) und bewertet (11.3). Das Kapitel endet mit einer kurzen Einordnung der Arbeit sowie einer Beschreibung der Übertragbarkeit auf andere Lagerstätten (11.4).

11.1 Darstellung des Gesamtverfahrens

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren in Darstellungen (Abbildung 157ff.) zusammengefasst und kurz beschrieben. Auf eine genaue Erklärung der verschalteten Verfahren wird aufgrund der Ausführungen in den entsprechenden Kapiteln verzichtet.

Abbildung 157 zeigt zunächst die entwickelte Flotation. Aufgrund der geringen Korngröße werden allgemein vergleichsweise lange Flotationszeiten und hohe Chemikalieneinsätze benötigt. Zunächst wird mit Aerophine 3418 A ein Mischsulfid-Konzentrat erzeugt (Rougher) und im Folgeschritt weiter aufkonzentriert (Cleaner). Das Sulfid-Konzentrat besteht größtenteils aus Pyrit sowie den BMS. Neben der BMS-Gewinnung dient die Sulfid-Flotation der Sulfid- und Schadstoffgehaltsenkung sowohl in dem Rückstand als auch dem Baryt-Konzentrat (siehe Abschnitt 6.2 bzw. Kapitel 7).

Die Baryt-Flotation besteht aus einer Vorabtrennung (Rougher), der Reinigung (Cleaner) und einer Nachflotation (Scavenger) und ermöglicht die Generierung eines Baryt-Konzentrats, das zu über 90 % Baryt enthält (siehe Abschnitt 6.3 bzw. Kapitel 7 und 9).

Zwischen den einzelnen Flotationsstufen sind häufig Zwischenschritte wie Konditionierung und Entwässerung notwendig, welche im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter dargestellt wurden. Die Flotationstests wurden im Labormaßstab sowie im kleinen Technikumsmaßstab diskontinuierlich ausgelegt, durchgeführt und optimiert.

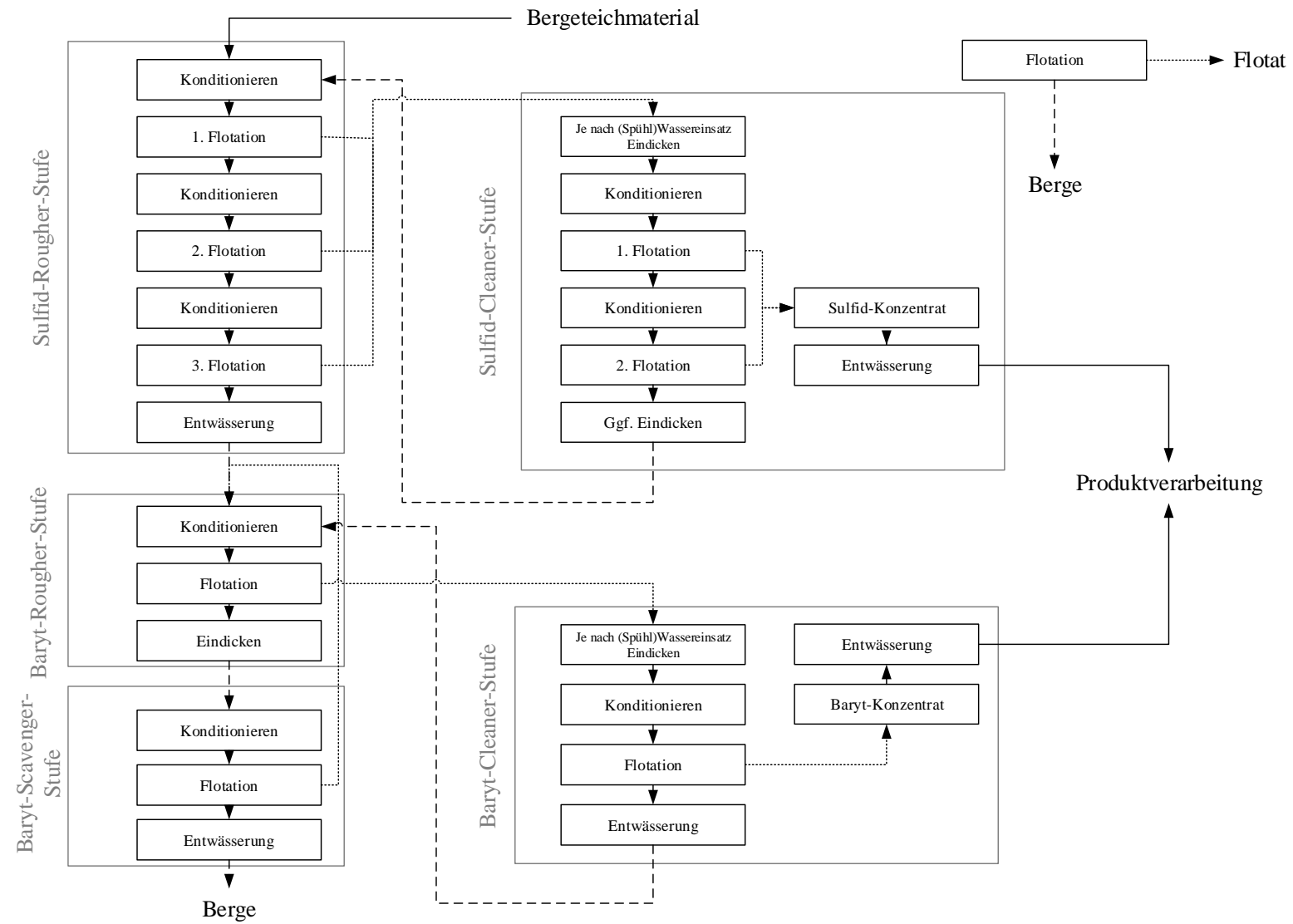


Abbildung 157: Gesamtübersicht über das entwickelte Flotationsverfahren

Die Untersuchungen zur weiteren Aufbereitung des Baryt-Konzentrats (Kapitel 9) zeigten, dass das zuerst ausgetragene Flotat (0 - 1,5 Minuten im Labormaßstab) in der Baryt-Cleaner-Flotation prinzipiell den Anforderungen für Bohrspat entspricht. Allein eine thermische Behandlung (Entfernen der schäumenden Eigenschaften; 300 °C) und PGV-Einstellung, z.B. durch Zumischung von reinem Baryt, sind noch nötig. Das weitere Flotat muss zunächst zur Senkung des Bleigehalts mit Citronensäure gelaugt oder mit zusätzlichem, reinem Baryt konditioniert werden. Die Baryt-Cleaner-Berge sollten aufgrund ihres hohen Baryt-Gehalts, ggf. nach einer Nachmahlung, zur Verbesserung des Aufschlussgrads, in den Baryt-Rougher zurückgeführt werden. Die Aufbereitung des Baryt-Konzentrats ist in Abbildung 158 dargestellt.

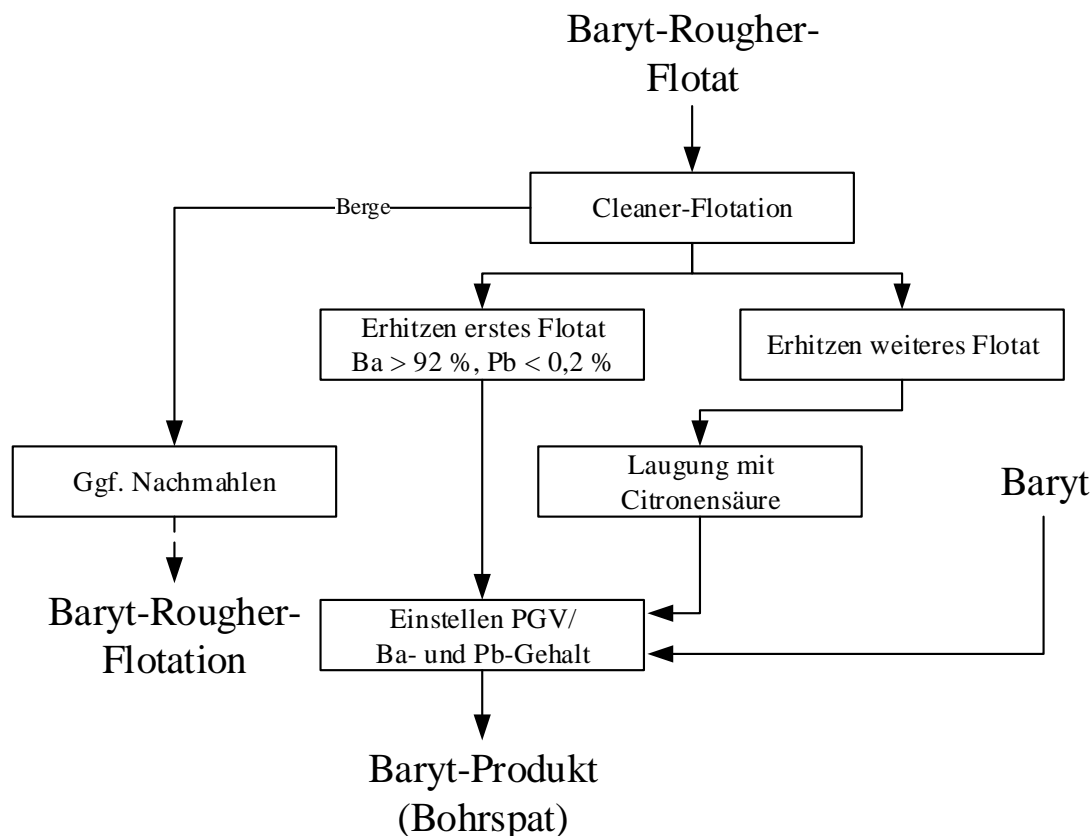


Abbildung 158: Weitere Verarbeitung des Baryt-Rougher-Konzentrats

Die Untersuchungen zur weiteren Verwertung des Sulfid-Konzentrats ergaben, dass je nach Zielstellung für das Aufbereitungsverfahren unterschiedliche Laugungsansätze vorteilhaft sind. Es wurde eine Laugung mit Schwefelsäure (8.4) und Ammoniak (8.5) als prinzipiell geeignet identifiziert. Die weiteren Aufbereitungsschritte sowie resultierenden Produkte ändern sich durch die Wahl der Laugemittel zum Teil erheblich. Beide Wege haben prinzipielle Vor- und Nachteile. Tabelle 51 listet die wichtigsten Vor- und Nachteile der Verfahrensrouten mit Ammoniak im Vergleich zur Route mit Schwefelsäure auf.

Tabelle 51: Auflistung der Vor- und Nachteile der entwickelten Laugung mit Ammoniak sowie den nachgeschalteten Prozessen gegenüber der mit Schwefelsäure

Verfahrensvariante Ammoniak	
Vorteile (relativ)	Nachteile (relativ)
Leicht höheres Ausbringen von Kupfer und Zink	Niedrige Gewinnung von wirt.-strat. Rohstoffen
Ermöglicht hohe Pb-Abtrennung	(Kupfer und) Zink nur in Form von Zwischenprodukten gewinnbar
Hohe Selektivität	Leicht geringere SO ₂ - bzw. Schwefelsäureproduktion
Rückgewinnung Lösemittel	Ammoniak teurer als Schwefelsäure
Niedrigerer Chemikalienverbrauch und Neutralisationsschlammanfall	kaum direkter Einsatz von erzeugtem H ₂ SO ₄ und Carbonat-Phase (zur Neutralisation) im Prozess
Nur Fe _x O _y -haltiger Rückstand mit niedrigerem Pb-Gehalt	Verfahren nicht in Deutschland etabliert, Rückstandsverarbeitung weniger etabliert
Niedrigere Korrosion	Aufgrund der Flüchtigkeit und des Geruchs von Ammoniak aufwendigere Technik

Trotz der geringeren Rückgewinnung von Cobalt ist die Laugung mit Ammoniak insofern deutlich überlegen, als dass sie selektiver ist, neben der Fe_xO_y-Fraktion kein weiterer großer Eisenrückstand anfällt, die Rückstände weniger Blei enthalten, Ammoniak recycelbar ist und ein höheres Ausbringen für die zentralen Wertstoffe Kupfer, Blei und Zink möglich ist.

Bei der Verarbeitung des Sulfid-Konzentrats mit Ammoniak (siehe Abbildung 159 und Abschnitt 8.5.1) wird das Sulfid-Konzentrat nach der Laugung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat (Laugung Kupfer und Zink) und Citronensäure (Laugung Blei) geröstet, um über das Rösten des verbliebenen Pyrits Schwefelsäure zu erzeugen. Aus der schwangeren Lauge werden durch Fällung sowie Destillation Kupfer und Zink abgetrennt sowie Ammoniak recycelt.

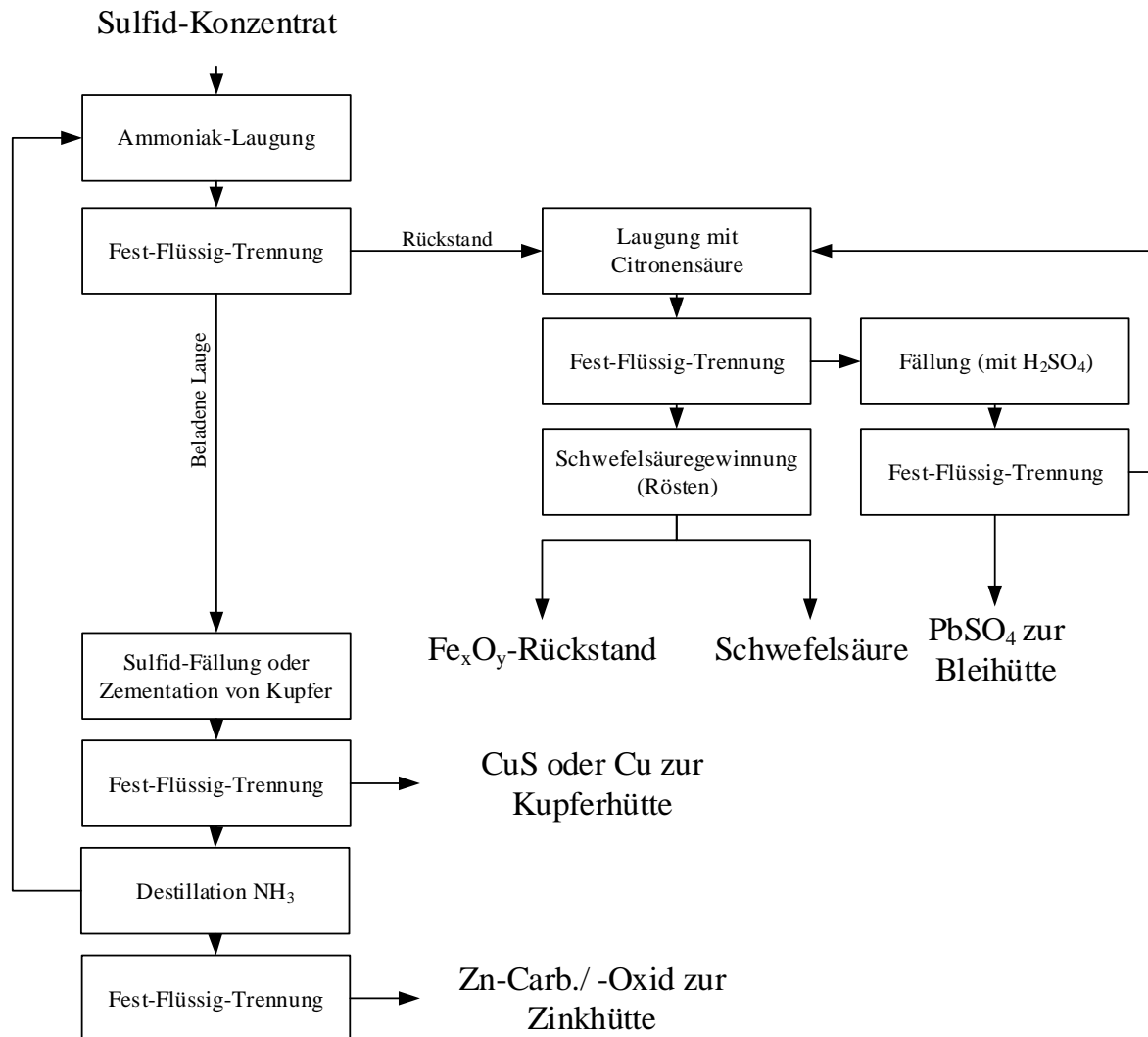


Abbildung 159: Ammoniak-Laugung und weitere Verarbeitung des Sulfid-Konzentrats

Wie die Abbildungen veranschaulichen, sind eine Reihe an Prozessschritten notwendig, um Produkte aus dem Bergeteichmaterial herzustellen. Eine abschließende Optimierung der einzelnen Schritte und finale Aussage zur Verschaltung war nicht Gegenstand der Arbeit, stattdessen lag der Fokus auf der Entwicklung eines generellen Verfahrensansatzes zur Flotation sowie der Erarbeitung von weiterführenden Aufbereitungsansätzen für die Flotationsprodukte, welche die Erreichung der in Abschnitt 4.3 genannten Ziele ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass Wertstoffe und wirtschaftsstrategische Rohstoffe (Baryt, Cobalt [bei Laugung mit Schwefelsäure], Kupfer, Zink, Blei, Schwefelsäure) aus dem Bergeteichmaterial gewonnen, ein Großteil der Schadstoffe in einer separaten Fraktion (Rückstand der Sulfid-Konzentrat) aufkonzentriert und der Schadstoffgehalt in sowie die Masse an Bergen stark reduziert werden kann (siehe hierzu Abschnitte 11.2 f. bzw. 7.5 sowie Kapitel 9).

11.2 Abschätzung des Ausbringens im Gesamtverfahren

Für die im vorherigen Abschnitt vorgestellte Verfahrensrouten wurde eine vereinfachte Abschätzung zum Ausbringen des Gesamtverfahren durchgeführt. Die Abschätzung soll Aufschluss darüber geben,

welches Ausbringen durch das entwickelte Verfahren möglich sein könnte. Hierbei wurden auf Basis von element- und verfahrensschrittspezifischen Verteilungsfaktoren der einzelnen Prozessschritte das Ausbringen der einzelnen Elemente für das gesamte Verfahren approximiert. Durch die Verknüpfung von Daten, Abschätzungen und Annahmen sind die Ergebnisse der hinteren Prozessstufen mit gewissen Unsicherheiten behaftet. Trotzdem sollten die Ergebnisse in den Kernaussagen valide sein.

Tabelle A 44 ff. im Anhang zeigen die für die Approximation des Gesamtausbringens verwendeten Werte der einzelnen Stufen. Aus der Verschaltung der Verfahrensschritte (im Abschnitt 11.1) und den so erhobenen Verteilungsdaten wird das Ausbringen für das Gesamtverfahren berechnet (siehe Tabelle A 47). Die genutzten Verteilungskoeffizienten stammen bei der Flotation (berechneter Kreislauf) und Laugung aus Laborversuchen. Auch die folgenden Stufen der Ammoniaklaugung wurden experimentell nachgestellt. Bei der Laugung mit Schwefelsäure (als Vergleich mitaufgeführt) wurde bei fehlenden oder nicht belastbaren Daten eine ideale Trennung angenommen. Da sich die Berechnungen auf Ergebnisse aus diskontinuierlichen Labor- und Kleintechnikumsversuchen stützen, sollte das beschriebene Verfahren im größeren Maßstab mit umlaufenden Lasten durchgeführt werden, um eine genauere Abschätzung zu ermöglichen.

Abbildung 160 zeigt das approximierte Ausbringen der Zielstoffe in die jeweiligen Zielfractionen (siehe Abschnitt 11.1) in dem Gesamtverfahren sowohl für die Variante mit der Ammoniak- als auch der Schwefelsäurelaugung. Aufgrund der gleichen Flotation wird in beiden Fällen gleich viel Baryt und Inertmaterial (IM) in die dafür vorgesehene Fraktion (Bohrspat und Berge) ausgetragen. Es sind 75 % des Baryts (Hauptverlust in die Berge) sowie 92 % des Misch-Carbonats und -Silikats (berechnet über den Durchschnitt der jeweils zugeordneten Elemente). Hinsichtlich der Zielstoffe Kupfer, Zink und besonders beim Blei zeigt sich ein höheres Ausbringen bei der Verfahrensrouten mit Ammoniak (65 - 74 % statt 23 - 61 %), allerdings ein deutlich niedrigeres für Cobalt (12 gegenüber 59 %). Die Hauptverluste an Kupfer, Blei und Zink erfolgt in die Berge (Mineralik) und Fe_xO_y -Fraktion.

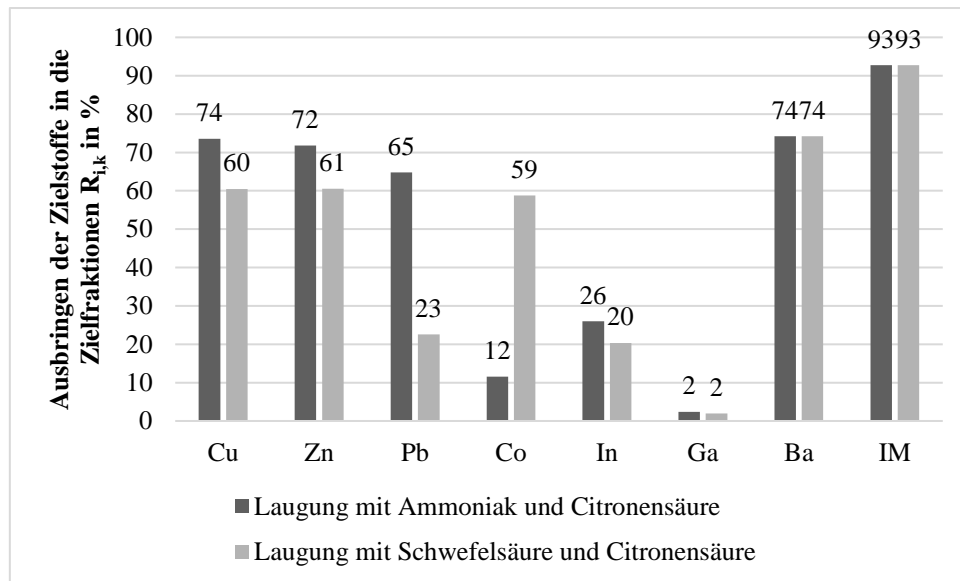


Abbildung 160: Ausbringen der Verfahrensrouten mit Ammoniak sowie Schwefelsäure im Vergleich

11.3 Bewertung des Gesamtverfahrens im Kontext der postulierten Ziele

Hinsichtlich der in Kapitel 4 zusammengefassten Ziele kann festgehalten werden, dass durch das entwickelte Verfahren die wesentlichen Ziele erreicht werden konnten. Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Abschätzungen in Abschnitt 11.2.

Durch die Ammoniaklaugungsroute konnte relativ selektiv ein Großteil der Wertstoffe, 74 % des Kupfers, 72 % des Zinks und 65 % des Bleis, zurückgewonnen werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass aus dem Pyrit Schwefelsäure gewonnen werden kann. Die Gewinnung der strategischen Rohstoffe Indium, Gallium ist zwar technisch möglich, jedoch aufgrund der geringen Konzentration sowie der Bindung des Galliums an die Silikatphase sehr aufwendig. Ca. 60 % des Cobalts können bei einer Laugung mit Schwefelsäure gewonnen werden. Mit Baryt ist auch für einen wirtschaftsstrategischen Rohstoff eine Rückgewinnung von 74 % erreicht worden.

Es scheint möglich, dass aus den Bergen bei einer weiteren Aufbereitung eine Silikat-/Carbonat-Fractionen erzeugt werden können, die als Produkte nutzbar sind. In dem entwickelten Prozess wurden sie wie geplant überwiegend in die Berge-Fraction überführt.

Aus Sicht der Umweltrisikominimierung kann festgehalten werden, dass durch die Flotation ein Großteil des Kupfers (- 93 %) Bleis (- 83 %), Zinks (- 86 %), Cobalts (-91 %), Thalliums (- 82 %), Arsens (- 93 %) und Cadmiums (- 87 %) aus dem Bergeteichmaterial entfernt wurde, sodass auf der Ebene der Schwermetallbelastung eine deutliche Verbesserung zu konstatieren ist.

Hinsichtlich der Rückstandsminimierung konnte die Masse an Bergen auf 40 - 50 % reduziert werden. Jedoch muss für den neu anfallenden oxidische Eisenrückstand aus der Sulfid-Verwertung ein geeignetes Verfahren zur weiteren Nutzung entwickelt werden.

11.4 Einordnung der Arbeit und Übertragung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zu Beginn eine Betrachtung der relevanten Wiederaufbereitungsmotivationen durchgeführt. Diese Betrachtung zeigte deutlich, dass die Wiederaufbereitung nicht allein die Gewinnung von marktfähigen Produkten zum Ziel hat und aufgrund der niedrigen Wertstoffgehalte des Bergeteichmaterials die Aufbereitung an und für sich möglicherweise nicht wirtschaftlich ist.

Ebenso wurde jedoch auch deutlich, dass bei der Wiederaufbereitung von Ablagerungen zahlreiche Nachhaltigkeitsdimensionen (Umwelt, Sicherheit, Ökonomie, Ressourceneffizienz; siehe 4.1) relevant sind und sich der Mehrwert der Wiederaufbereitung von anthropogenen Lagerstätten allgemein auf weitere Wertdimensionen erstreckt. Diese ergänzen die ökonomische Dimension (Energierückgewinnung, Materialrückgewinnung, Landnutzung/Flächenrecycling, Umweltrisikominimierung, Landschaft und ästhetischer Wert, Ökosystemrevitalisierung; siehe 4.1).

Die Aufbereitung und insbesondere die Rohstoffgewinnung stellen in diesem Kontext nur einen Teilbereich dar der u.a. dazu beitragen kann, anderweitige Aufwendungen zu vermeiden (siehe 4.1.3). Aus ökonomischer Sicht sind dies zum Beispiel Ewigkeitskosten, Umweltkosten und Entsorgungskosten, woraus sich sogenannte Opportunitätserlöse ergeben. Die Wiederaufbereitung von anthropogenen Ablagerungen wie dem Bergeteich Bollrich unterscheiden sich daher in der Grundkonzeption von konventionellen Bergbauprojekten der Vergangenheit, welche ausschließlich Fokus auf die Aspekte der Konzentraterzeugung und -vermarktung gelegt haben.

Die getroffenen Vorüberlegungen illustrieren somit, dass die konkrete Wiederaufbereitung des vorliegenden Bergeteichmaterials nicht nur von der Generierung von marktfähigen Rohstoffkonzentraten abhängt, sondern weitere Ziele wie z.B. die Minimierung des Rückstands (ggf. erneute Deponierung), die Schadstoffentfrachtung sowie die Gewinnung von wirtschaftskritischen Rohstoffen bei der Aufbereitungsentwicklung betrachtet werden müssten. Eine intensive Betrachtung der externen Faktoren, wie etwa ein möglicher Sanierungsdruck und Pläne für die Nutzung des Geländes, gehören nicht zum Inhalt dieser Arbeit.

Die erweiterte Betrachtungsweise der Motivationen und Rahmenbedingungen können exemplarisch für die Untersuchung weiterer bergbaulicher Ablagerungen dienen, auch wenn viele Aspekte auf die jeweilige Situation angepasst werden müssen und eine umfassende Betrachtung die Komplexität stark steigert. Insbesondere das Umdenken bei der Zielsetzung, von einer reinen Erlösorientierung für Wertstoffkonzentrate hin zu einer holistischen Nachhaltigkeitsbetrachtung sowie der Einpreisung von

Opportunitäts Erlösen würde in diesem Kontext einen Paradigmenwechsel bedeuten, der große volkswirtschaftliche und gesellschaftliche Vorteile mit sich bringen könnte.

Aufbauend auf den postulierten Zielen wurde eine Untersuchung zur Wiederaufbereitung des Bergeteichmaterials durchgeführt. Auch wenn die Daten weiter validiert werden müssen, konnte gezeigt werden, dass aus dem Bergeteichmaterial erfolgreich Wertstoffe abgetrennt und die Rückstandsmasse sowie der Schadstoffgehalt deutlich abgesenkt werden konnten. Eine umfassende ökonomische und ökologische Bewertung des Prozesses sowie Gesamtansatzes zur Wiederaufbereitung, welche wichtige Informationen über die Vor- und Nachteile des Prozesses liefern würde, fehlt derzeit noch.

Der entwickelte technische Prozess an sich ist wahrscheinlich nur auf sehr ähnliche bergbauliche Rückstände übertragbar, da insbesondere die Flotation sehr empfindlich auf physikalische, mineralogische und chemische Abweichungen reagieren kann. Der Gesamtansatz sowie die prinzipielle Vorgehensweise, welche in dieser Arbeit dargestellt wurden, könnten jedoch einen Beitrag dazu leisten, bergbauliche Rückstände und andere anthropogene Lagerstätten in Zukunft anders zu bewerten und bessere Lösungen zu finden.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit thematisiert die mögliche Wiederaufbereitung abgelagerter Flotationsrückstände des ehemaligen Erzbergwerks Rammelsberg am Bergeteich Bollrich in Goslar. Hierfür werden im ersten Teil der Arbeit mögliche Beweggründe für die Wiederaufbereitung von bergbaulichen Rückständen zusammengefasst, auf das genannte Beispiel übertragen und Ziele für die Aufbereitungsentwicklung abgeleitet. Zusätzlich wird eine Materialcharakterisierung vorgenommen. Aus der Sicht der Aufbereitung stellt das Bergeteichmaterial durch die Feinheit des Materials ($x_{50} < 10 \mu\text{m}$), den Verwachsungsgrad sowie den geringen Wertstoffgehalt eine schwierige Trennaufgabe dar. Das Bergeteichmaterial enthält zwar auf der einen Seite einige potenziell wertvolle Metalle und Minerale, ebenso aber auch zahlreiche möglicherweise schädlicher Komponenten. Die neu anfallenden Rückstände des Prozesses und der Schadstoffgehalt sollten minimiert werden, um weiteren Flächenverbrauch, Deponierungskosten und mögliche Umweltauswirkungen zu reduzieren und hierdurch Opportunitätserlöse zu erzielen.

Im zweiten Teil der Dissertation wird aufbauend auf der oben genannten Betrachtung ein möglicher Aufbereitungsprozess experimentell entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine gute Technik- und Parameterauswahl verschiedene Wertstoffe (v.a. Cu, Pb, Zn, Co und BaSO_4) aus dem Bergeteichmaterial gewonnen (ca. 70 %), ein Großteil der potentiellen Schadstoffe entfernt (- 70 - 90 %) und die neu anfallenden Rückstände stark minimiert (- 50 %) werden können. Die wichtigsten angewendeten Techniken sind Flotation, Laugung, Fällung und Lösemittelrückgewinnung.

Im entwickelten Prozess wird zunächst eine Mischsulfid-Flotation durchgeführt (Aerophine 3418 A, Flotanol C07 und Kupfersulfat) auf welche eine Baryt-Flotation (Lupromin FP E, Flotanol C07 und Natronwasserglas) folgt.

Aus dem Baryt-Konzentrat kann durch eine optimierte Cleaner-Flotation, Zumischen von reinem Baryt (zur Einstellung der Körnung), einer thermischen Behandlung und ggf. einer Blei-Laugung mit Citronensäure Bohrspat erzeugt werden.

Für das Sulfid-Konzentrat wurde eine Kombination aus Laugungen (Ammoniak mit Ammoniumcarbonat sowie Citronensäure) entwickelt in deren Anschluss die Wertstoffe Kupfer, Zink und Blei in Zwischenprodukte überführt werden können. Weiterhin kann der im Sulfid-Konzentrat dominierende Pyrit (75 %) zur Schwefelsäureherstellung genutzt werden.

Für die verbleibenden Berge der Flotation sowie die eisenhaltigen Rückstände aus der hydrometallurgischen Weiterverarbeitung des Sulfid-Konzentrats konnten prinzipiell mögliche Absteuerungs- und Verwertungswege identifiziert werden, jedoch müssen diese im Weiteren näher untersucht werden.

Literatur

- [1] F. Neukirchen, *Die Welt der Rohstoffe: Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte*, Springer Spektrum, Berlin **2014**.
- [2] R. Jain, *Environmental impact of mining and mineral processing: Management, monitoring, and auditing strategies*, Science Direct e-books, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK **2016**.
- [3] R. A. Shaw, E. Petavratzi, A. J. Bloodworth, in *Waste as a Resource* (Eds: R. E. Hester, R. M. Harrison), Royal Society of Chemistry. Cambridge **2013**.
- [4] S. Northey, S. Mohr, G. M. Mudd, Z. Weng, D. Giurco, *Resources, Conservation and Recycling* **2014**, 83, 190 – 201. DOI: 10.1016/j.resconrec.2013.10.005.
- [5] G. Gunn, *Critical metals handbook*, British Geological Survey; Wiley; American Geophysical Union, Chichester **2014**.
- [6] M.L.C.M. Henckens, E. C. van Ierland, P.P.J. Driessen, E. Worrell, *Resources Policy* **2016**, 49, 102 – 111. DOI: 10.1016/j.resourpol.2016.04.012.
- [7] Europäische Kommission, *Study on the review of the list of critical raw materials*, Luxemburg **2017**.
- [8] G. Calvo, G. Mudd, A. Valero, A. Valero, *Resources* **2016**, 5 (4), 36.
DOI: 10.3390/resources5040036.
- [9] R. J. Batterham, *Minerals Engineering* **2017**, 107, 2 – 7. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.11.001.
- [10] E. Schoenberger, *Resources Policy* **2016**, 49, 119 – 128. DOI: 10.1016/j.resourpol.2016.04.009.
- [11] B. G. Lottermoser, *Mine wastes: Characterization, treatment and environmental impacts*, 3rd ed., Springer, Heidelberg, New York **2010**.
- [12] D. Kossoff, W. E. Dubbin, M. Alfredsson, S. J. Edwards, M. G. Macklin, K. A. Hudson-Edwards, *Applied Geochemistry* **2014**, 51, 229 – 245. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.09.010.
- [13] I. V. Kojo, M. A. Reuter, K. Heiskanen, in *Proceedings of the 6th International Conference on Sustainable Development in the Minerals Industry* (Eds: Z. Agioutantis), Heliotopos **2013**.
- [14] A. Muir, J. Mitchell, S. R. Flatman, C. Sabbagha, *Minerals Engineering* **2005**, 18 (8), 811 – 824. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.01.027.
- [15] *Gold ore processing: Project development and operations* (Eds: M. D. Adams), Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London **2016**.
- [16] B. G. Lottermoser, *Elements* **2011**, 7 (6), 405 – 410. DOI: 10.2113/gselements.7.6.405.
- [17] É. Lèbre, G. Corder, A. Golev, *Journal of Industrial Ecology* **2017**, 21 (3), 662 – 672.
DOI: 10.1111/jiec.12596.
- [18] P. Laznicka, *Giant Metallic Deposits: Future Sources of Industrial Metals*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2006**.

- [19] B. A. Wills, J. A. Finch, *Wills' mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*, Butterworth-Heinemann, Oxford, Waltham, MA **2016**.
- [20] J. M. Hammarstrom, R. R. Seal, A. L. Meier, J. M. Kornfeld, *Chemical Geology* **2005**, 215 (1-4), 407 – 431. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.053.
- [21] P. Crowson, *Resources Policy* **2012**, 37 (1), 59 – 72. DOI: 10.1016/j.resourpol.2011.12.004.
- [22] H. Schubert, *Aufbereitung fester Stoffe: Sortierprozesse*, 4th ed., II, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart **1996**.
- [23] C. K. Gupta, T. K. Mukherjee, *Hydrometallurgy in extraction processes*, CRC Press, Boca Raton (Fla.) **op. 1990**.
- [24] S. C. A. Franca, H. J.B. Couto, in *XXVII International Mineral Processing Congress 2014* (Eds: J. Yianatos, A. Doll, C. Gomez, R. Kyvenhoven), IMPC. Santiago, Chile **2014**.
- [25] A.-G. Guezennec, M. Save, F. Bodenan, in *XXVIII International Mineral Processing Congress 2016*. Quebec, Canada.
- [26] H. Schubert, in *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik* (Eds: H. Schubert), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, FRG **2002**.
- [27] B. Yazar, R. B. Richter, in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Eds: F. Ullmann), John Wiley & Sons. [Hoboken, N.J.] **2005 - 2017**.
- [28] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7th ed. (Eds: F. Ullmann), John Wiley & Sons, [Hoboken, N.J.] **2005 - 2017**.
- [29] Therembal, *FlCell: Froth Flotation Cell* aufgerufen am 11.07.2019, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FlCell.PNG> **2006**.
- [30] S. R. Rao, *Surface Chemistry of Froth Flotation: Volume 1: Fundamentals*, Springer, Boston, MA **2004**.
- [31] S. Muganda, M. Zanin, S. R. Grano, *International Journal of Mineral Processing* **2011**, 98 (3-4), 150 – 162. DOI: 10.1016/j.minpro.2010.11.004.
- [32] O. Ozcan, *International Journal of Mineral Processing* **1992**, 34 (1), 191 – 204.
- [33] A. Ozkan, *Journal of colloid and interface science* **2004**, 277 (2), 437 – 442. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.04.038.
- [34] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, 105 (11), 1610 – 1648. DOI: 10.1002/ange.19931051103.
- [35] S. Wiemann, *Verfahren zur selektiven Flotation von Feinstkorn, vom Autor betreute Studienarbeit*, TU Clausthal **2016**.
- [36] Larryisgood, Mjones1984, *Diagram of zeta potential and slipping plane* aufgerufen am 04.08.2017, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagram_of_zeta_potential_and_slipping_planeV2.svg **2012**.

-
- [37] *Froth flotation: A century of innovation* (Eds: M. C. Fuerstenau, G. Jameson, R.-H. Yoon), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME), Littleton (Colo.) **op. 2007**.
- [38] *Advances in flotation technology* (Eds: B. K. Parekh, J. D. Miller), Society for Mining Metallurgy and Exploration, Littleton, Colo. **1999**.
- [39] *Mineral processing and extractive metallurgy: 100 years of innovation* (Eds: C. G. Anderson, R. C. Dunne, J. L. Uhrie), Society for Mining Metallurgy & Exploration, Englewood, Colo. **2014**.
- [40] G. J. Jameson, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1998**, 3 (4), 351 – 359. DOI: 10.1016/S1359-0294(98)80049-6.
- [41] Michael Nelson, in *Mineral processing and extractive metallurgy: 100 years of innovation* (Eds: C. G. Anderson, R. C. Dunne, J. L. Uhrie), Society for Mining Metallurgy & Exploration. Englewood, Colo. **2014**.
- [42] S. R. Grano, M. Zanin, J. Pease, in *Mineral processing and extractive metallurgy: 100 years of innovation* (Eds: C. G. Anderson, R. C. Dunne, J. L. Uhrie), Society for Mining Metallurgy & Exploration. Englewood, Colo. **2014**.
- [43] D. R. Nagaraj, A. Day, A. Gorken, in *Advances in flotation technology* (Eds: B. K. Parekh, J. D. Miller), Society for Mining Metallurgy and Exploration. Littleton, Colo. **1999**.
- [44] P. Amelunxen, K. Tunge, in *Mineral processing and extractive metallurgy: 100 years of innovation* (Eds: C. G. Anderson, R. C. Dunne, J. L. Uhrie), Society for Mining Metallurgy & Exploration. Englewood, Colo. **2014**.
- [45] D. R. Nagaraj, S. A. Ravishankar, in *Froth flotation: A century of innovation* (Eds: M. C. Fuerstenau, G. Jameson, R.-H. Yoon), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME). Littleton (Colo.) **op. 2007**.
- [46] D. R. Nagaraj, R. S. Farinato, in *Mineral processing and extractive metallurgy: 100 years of innovation* (Eds: C. G. Anderson, R. C. Dunne, J. L. Uhrie), Society for Mining Metallurgy & Exploration. Englewood, Colo. **2014**.
- [47] R. R. Klimpel, in *Advances in flotation technology* (Eds: B. K. Parekh, J. D. Miller), Society for Mining Metallurgy and Exploration. Littleton, Colo. **1999**.
- [48] S. M. Bulatovic, *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice; flotation of sulphide ores*, Elsevier, Amsterdam **2007**.
- [49] S. M. Bulatovic, *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands **2015**.
- [50] S. M. Bulatovic, *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, Boston **2011**.
- [51] A. A. Sirkeci, A. Gül, G. Bulut, F. Arslan, G. Onal, A. E. Yuce, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2006**, 27 (2), 131 – 141. DOI: 10.1080/08827500600563343.
- [52] CYTEC, *Mining Chemicals: Handbook*, 4th ed., GHP Media Inc., West Haven **2010**.
-

- [53] M. S. Lutandula, B. Maloba, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, 1 (4), 1085 – 1090. DOI: 10.1016/j.jece.2013.08.025.
- [54] O. Güven, F. Burat, G. Bulut, G. Önal, *Evaluation of Lead-Zinc Ore Tailings by Flotation*, International Mineral Processing Symposium 2010, Kapadokya, Türkei.
- [55] D. Shu-juan, Y. Lian-tao, H. Zhi-gang, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **2014**, 6 (5), 317 – 323.
- [56] J. P. Rabatho, W. Tongamp, A. Shibayama, Y. Takasaki, S. Nitta, T. Imai, *Mater. Trans.* **2011**, 52 (4), 746 – 752. DOI: 10.2320/matertrans.M-M2011803.
- [57] A. H. Navidi Kashani, F. Rashchi, *Minerals Engineering* **2008**, 21 (12-14), 967 – 972. DOI: 10.1016/j.mineng.2008.04.014.
- [58] G. Xia-hui, *Journal of China University of Mining & Technology* **2011**, 40, 66 – 71.
- [59] R. Alam, J. Q. Shang, *Journal of environmental management* **2012**, 97, 122 – 130. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.11.013.
- [60] F. Jiangang, C. Kaida, W. Hui, G. Chao, L. Wei, *Minerals Engineering* **2012**, 39, 133 – 139. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.07.006.
- [61] G. Y. Zhou, W. J. Li, Y. Chen, Y. S. Song, *AMM* **2014**, 675-677, 1451 – 1454. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.675-677.1451.
- [62] X. Yang, X. Huang, T. Qiu, *Minerals Engineering* **2015**, 84, 100 – 105. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.10.003.
- [63] F. D. Ayhan, H. Abakay, A. Saydut, *Energy Fuels* **2005**, 19 (3), 1003 – 1007. DOI: 10.1021/ef049747r.
- [64] M. Benzaazoua, B. Bussière, M. Kongolo, J. McLaughlin, P. Marion, *International Journal of Mineral Processing* **2000**, 60 (1), 57 – 74. DOI: 10.1016/S0301-7516(00)00006-5.
- [65] D. Bois, P. Poirier, M. Benzaazoua, B. Bussière, M. Kongolo, in *37th annual meeting of the Canadian Mineral Processors* (Eds: J. Starkey), Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. Ottawa **2005**.
- [66] W. J. Trahar, *International Journal of Mineral Processing* **1981**, 8 (4), 289 – 327. DOI: 10.1016/0301-7516(81)90019-3.
- [67] N. W. Johnson, in *Flotation plant optimisation*, Spectrum series / Australasian Institute of Mining and Metallurgy, No. 16 (Eds: C. J. Greet), Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Carlton **2010**.
- [68] W.J. Trahar, L.J. Warren, *International Journal of Mineral Processing* **1976**, 3 (1), 103 – 131.
- [69] T. Miettinen, Fine Particle Flotation, *Dissertation*, University of South Australia **2007**.
- [70] E. A. Guerra, Trübeimführung feiner hydrophiler Teilchen in mechanischen Flotationsapparaten und deren Reduzierung: Einfluß der wichtigen Prozeßparameter und der Modifizierung des Suspensionszustandes sowie des Flockungszustandes hydrophiler Teilchen, *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg **2001**.

- [71] D. Michaud, *Froth Flotation Entrainment – Types and Forms* aufgerufen am 04.08.2017, <https://www.911metallurgist.com/blog/froth-flotation-entrainment> **2015**.
- [72] T. Miettinen, J. Ralston, D. Fornasiero, *Minerals Engineering* **2010**, 23 (5), 420 – 437.
DOI: 10.1016/j.mineng.2009.12.006.
- [73] T. V. Subrahmanyam, K.S.E. Forssberg, *International Journal of Mineral Processing* **1990**, 30 (3-4), 265 – 286. DOI: 10.1016/0301-7516(90)90019-U.
- [74] D. W. Fuerstenau, in *Fine Particles Processing*, Vol. 1, Vol. 1 (Eds: P. Somasundaran). Maryland **1980**.
- [75] D. Reay, G. A. Ratcliff, *Can. J. Chem. Eng.* **1973**, 51 (2), 178 – 185.
DOI: 10.1002/cjce.5450510207.
- [76] A. Molaei, K. E. Waters, *Advances in colloid and interface science* **2015**, 216, 36 – 54.
DOI: 10.1016/j.cis.2014.12.001.
- [77] R. H. YOON, G. H. LUTTRELL, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **1989**, 5 (1-4), 101 – 122. DOI: 10.1080/08827508908952646.
- [78] D. Michaud, *how a column cell works* aufgerufen am 25.10.2017, <https://www.911metallurgist.com/blog/column-cell-carrying-capacity-scale-up/how-a-column-cell-works> **2015**.
- [79] E. T. Pecina, A. Uribe, F. Nava, J. A. Finch, *Minerals Engineering* **2006**, 19 (2), 172 – 179.
DOI: 10.1016/j.mineng.2005.09.024.
- [80] Y. Mu, Y. Peng, R. A. Lauten, *Minerals Engineering* **2016**, 96-97, 143 – 156.
DOI: 10.1016/j.mineng.2016.06.018.
- [81] E. Altun, T. Güler, Ü. Akdemir, in *Proceedings of the XIIth. International Mineral Processing Symposium* (Eds: Ö.Y. Gülsoy, L.Ş. Ergün, N.M. Can, İ.B. Çelik).
- [82] H. Moslemi, M. Gharabaghi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, 47, 1 – 18.
DOI: 10.1016/j.jiec.2016.12.012.
- [83] Q. Zhang, Z. Xu, V. Bozkurt, J. A. Finch, *International Journal of Mineral Processing* **1997**, 52 (2-3), 187 – 201. DOI: 10.1016/S0301-7516(97)00064-1.
- [84] T. Voeste, K. Weber, B. Hiskey, G. Brunner, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 12 **2012**.
- [85] H. Watling, *Minerals* **2015**, 5 (1), 1 – 60. DOI: 10.3390/min5010001.
- [86] M. Free, *Hydrometallurgy: Fundamentals and applications*, TMS-Wiley, Hoboken, New Jersey **2013**.
- [87] F. Habashi, *A textbook of hydrometallurgy*, Métallurgie extractive Québec, Enr; Distributed by Librairie des Presses de l'Université Laval, Sainte-Foy, Québec **1993**.
- [88] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102nd ed., De Gruyter Reference Global, De Gruyter, Berlin [u.a.] **2007**.

- [89] M. E. Schlesinger, A. K. Biswas, *Extractive metallurgy of copper*, 5th ed., Elsevier, Kidlington, Oxford, U.K. **2011**.
- [90] Xstrata Technology aufgerufen am 21.08.2017, <http://www.albionprocess.com/EN/flowsheetoptions/Documents/Introduction%20to%20the%20Albion%20Process.pdf> **2013**.
- [91] J.O. Claassen, E.H.O. Meyer, J. Rennie, R.F. Sandenbergh, *Hydrometallurgy* **2002**, 67 (1-3), 87 – 108. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00141-X.
- [92] M. M. Antonijević, M. D. Dimitrijević, Z. O. Stevanović, S. M. Serbula, G. D. Bogdanovic, *Journal of hazardous materials* **2008**, 158 (1), 23 – 34. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.063.
- [93] R. S. Magwaneng, A. Batnasan, K. Haga, A. Shibayama, *JMMCE* **2017**, 05 (03), 118 – 131. DOI: 10.4236/jmmce.2017.53010.
- [94] R.K.K. Mbaya, M.M. Ramakokovhu, C.K. Thubakgale, in *BASE metals conference 2013*, Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Johannesburg **2013**.
- [95] G.-d. Zhao, Q. Liuc, in *2010 International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, IEEE **2010**.
- [96] C. Falagán, B. M. Grail, D. B. Johnson, *Minerals Engineering* **2017**, 106, 71 – 78. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.10.008.
- [97] M. Martin, E. Janneck, R. Kermer, A. Patzig, S. Reichel, *Minerals Engineering* **2015**, 75, 94 – 99. DOI: 10.1016/j.mineng.2014.11.015.
- [98] M. Ye, P. Yan, S. Sun, D. Han, X. Xiao, L. Zheng, S. Huang, Y. Chen, S. Zhuang, *Chemosphere* **2017**, 168, 1115 – 1125. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.095.
- [99] N. Pradhan, K. C. Nathsarma, K. Srinivasa Rao, L. B. Sukla, B. K. Mishra, *Minerals Engineering* **2008**, 21 (5), 355 – 365. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.10.018.
- [100] H. A. Miller, N. Laing, S. Parsons, A. Parkin, P. A. Tasker, D. J. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000** (21), 3773 – 3782. DOI: 10.1039/B003436N.
- [101] A. Schippers, A. Breuker, A. Blazejak, K. Bosecker, D. Kock, T. L. Wright, *Hydrometallurgy* **2010**, 104 (3-4), 342 – 350. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.01.012.
- [102] E. Salinas-Rodríguez, J. Hernández-Ávila, I. Rivera-Landero, E. Cerecedo-Sáenz, M. I. Reyes-Valderrama, M. Correa-Cruz, D. Rubio-Mihi, *Hydrometallurgy* **2016**, 160, 6 – 11. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.12.001.
- [103] Y. Liu, Y. Zhang, F. Chen, Y. Zhang, *Hydrometallurgy* **2012**, 129-130, 30 – 34. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.07.017.
- [104] J. ZHANG, A.-x. WU, Y.-m. WANG, X.-s. CHEN, *Journal of China University of Mining and Technology* **2008**, 18 (1), 98 – 102. DOI: 10.1016/S1006-1266(08)60021-8.
- [105] A. Nagy, Edelmetallrecycling beim Rückbau von sulfidhaltigen Erzabgängen, *Dissertation*, TU Clausthal **2009**.
- [106] P. Eichhorn, *Erzabbau im Rammelsberg*, Jahresgabe für die Fördervereinsmitglieder, Eigenverlag Förderverein Rammelsberger Bergbaumuseum Goslar/ Harz e.V., Goslar **2009**.

- [107] W. Ließmann, *Historischer Bergbau im Harz: Ein Kurzführer*, 2nd ed., Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg **1997**.
- [108] P. Eichhorn, *Erzaufbereitung Rammelsberg: Entstehung, Betrieb, Vergleich* Jahresgabe, Jahresgabe für dei Fördervereinsmitglieder, Eigenverlag Förderverein Rammelsberger Bergbaumuseum Goslar/ Harz e.V., Goslar **2012**.
- [109] F. Römer, A. Binder, B. Holm, T. Schirmer, *Zwischenbericht REWITA für das Jahr 2016: Projektträger BMBF*, Clausthal **2017**.
- [110] T. Cordes, Selektive Flotation des Baryts aus den in Bergeteichen deponierten feinkörnigen Flotationsabgängen des Erzbergwerks Rammelsberg, *Dissertationsschrift*, Technische Universität Clausthal **1988**.
- [111] E. Klössel, *Erzmetall* **1985**, 38 (5), 263 – 266.
- [112] E. Klössel, *Erzmetall* **1974**, 27 (3), 132 – 134.
- [113] J. Lange, G. Fröhlich, T. Cordes, Untersuchung der Wiederaufbereitbarkeit der Aufbereitungsabgänge des Erzbergwerks Rammelsberg: Abschlußbericht gemäß BKFT 75, Preussag AG Metall **1990**.
- [114] Jochen Hense, Beschreibung der nicht abgeschlossenen betrieblichen Entwicklungen und Materialien dazu: Memoiren Dr. Jochen Hense, Preussag AG **1985**.
- [115] T. Schirmer, F. Römer, T. Elwert, D. Goldmann, in *Production and recycling of non-ferrous metals: saving resources for a sustainable future*, Vol. 1 (Eds: Gesellschaft der Metallurgen und Berleute e.V.), GDMB Verlag GmbH. Clausthal-Zellerfeld **2017**.
- [116] Preussag AG Metall, *Arbeitsbericht für das 1. Halbjahr 1984: Untersuchungen zur Wiederaufbereitbarkeit der Aufbereitungsabgänge des Erzbergwerks Rammelsberg (B 14/83)*, Goslar **1984**.
- [117] Preussag AG Metall, *Arbeitsbericht für das 2. Halbjahr 1984: Untersuchungen zur Wiederaufbereitbarkeit der Aufbereitungsabgänge des Erzbergwerks Rammelsberg (B 14/83)*, Goslar **1985**.
- [118] Leichtweiss-Institut für Wasserbau, *Preussag AG Goslar Absatzbecken Gelmketal Wiedergewinnung Bergeschlämme Teil I: Bodenuntersuchungen: Bericht Nr. 588.1 (GB 83 788)*, Braunschweig **1985**.
- [119] GGU, *Talsperrentechnischer Sicherheitsbericht Gelmketalssperre*, Goslar **2003**.
- [120] D. Goldmann, T. Zeller, T. Niewisch, L. Klesse, U. Kammer, C. Poggendorf, J. Stöbich, *Schlussbericht des BMBF-Verbundforschungsprojekts REWITA*, Clausthal-Zellerfeld **2019**.
- [121] *CRC handbook of chemistry and physics*, 98th ed. (Eds: J. R. Rumble), CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York **2017**.
- [122] W. Schäfer-Treffenfeldt, *Untersuchung zur Mikroflora von ausgewählten Bohrproben des Bergeteichs und mögliche Veränderungen bei einer Wiederaufnahme der Bergeteiche: Abschlussbericht* **1985**.

- [123] F. Römer, A. Binder, D. Goldmann, *Erzmetall* **2018**, 71 (3), 135 – 143.
- [124] U. Dorner, *Rohstoffrisikobewertung - Zink: DERA-Rohstoffliste 2012*, 2014th ed., DERA Rohstoffinformationen, Vol. 25, DERA, Hannover **2015**.
- [125] G. P. OFFICE, *Mineral Commodity Summaries 2017*, Govt Printing Office **2017**.
- [126] USGS, *Minerals Yearbook: Volume I Metals and Minerals* aufgerufen am 22.08.2017, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/> **2015**.
- [127] Outreach of the Hudson Institute of Mineralogy, *Mineral Database*, <https://www.mindat.org/> **2017**.
- [128] U. Dorner, *Rohstoffrisikobewertung Kupfer: Kurzbericht*, 2013rd ed., DERA-Rohstoffinformationen, Vol. 16, Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Berlin **2013**.
- [129] F. Marscheider-Weidemann, S. Langkau, T. Hummen, L. Erdmann, L. A. Tercero Espinoza, G. Angerer, M. Marwede, S. Benecke, *Rohstoffe für Zukunftstechnologien 2016*, DERA Rohstoffinformationen, Vol. 28, Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Berlin **2016**.
- [130] J. Burlakovs, M. Kriipsalu, M. Klavins, A. Bhatnagar, Z. Vincevica-Gaile, J. Stenis, Y. Jani, V. Mykhaylenko, G. Denafas, T. Turkadze, M. Hogland, V. Rudovica, F. Kaczala, R. M. Rosendal, W. Hogland, *Resources, Conservation and Recycling* **2017**, 123, 73 – 84.
DOI: 10.1016/j.resconrec.2016.07.007.
- [131] R. Hermann, T. Wolfsberger, R. Pomberger, R. Sarc, *Waste management & research the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA* **2016**, 34 (11), 1157 – 1163. DOI: 10.1177/0734242X16657610.
- [132] O. Ayalon, N. Becker, E. Shani, *Waste management (New York, N.Y.)* **2006**, 26 (11), 1313 – 1323. DOI: 10.1016/j.wasman.2005.09.023.
- [133] S. van Passel, M. Dubois, J. Eyckmans, S. de Gheldere, F. Ang, P. Tom Jones, K. van Acker, *Journal of Cleaner Production* **2013**, 55, 92 – 102. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.03.024.
- [134] D. Laurence, *Journal of Cleaner Production* **2011**, 19 (2-3), 278 – 284.
DOI: 10.1016/j.jclepro.2010.08.019.
- [135] N. Johansson, J. Krook, M. Eklund, B. Berglund, *Journal of Cleaner Production* **2013**, 55, 35 – 44. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.04.007.
- [136] J. Richards, *Mining, Society, and a Sustainable World*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2010**.
- [137] M. Davies, T. Martin, in *Proceedings of the 13th International Conference on Tailings and Mine Waste* (Eds: OSTRF) **2009**.
- [138] D. Meza-Figueroa, R. M. Maier, M. de La O-Villanueva, A. Gómez-Alvarez, A. Moreno-Zazueta, J. Rivera, A. Campillo, C. J. Grandlic, R. Anaya, J. Palafox-Reyes, *Chemosphere* **2009**, 77 (1), 140 – 147. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.04.068.

- [139] F. M. Holowenko, M. D. MacKinnon, P. M. Fedorak, *Can. J. Microbiol.* **2000**, *46* (10), 927 – 937. DOI: 10.1139/w00-081.
- [140] C. M. Custer, C. Yang, J. G. Crock, V. Shearn-Bochsler, K. S. Smith, P. L. Hageman, *Environmental monitoring and assessment* **2009**, *153* (1-4), 161 – 177. DOI: 10.1007/s10661-008-0346-y.
- [141] B. Dold, *Minerals* **2014**, *4* (3), 621 – 641. DOI: 10.3390/min4030621.
- [142] M. B.J. Lindsay, M. C. Moncur, J. G. Bain, J. L. Jambor, C. J. Ptacek, D. W. Blowes, *Applied Geochemistry* **2015**, *57*, 157 – 177. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.01.009.
- [143] M. C. Moncur, C. J. Ptacek, D. W. Blowes, J. L. Jambor, *Applied Geochemistry* **2005**, *20* (3), 639 – 659. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.09.019.
- [144] H. G. Jung, Sekundäre Prozesse in Bergbauhalden und Aufbereitungsabgängen. Steuerung von Stoffmobilität und Krustenbildung, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **2003**.
- [145] *Proceedings of the 13th International Conference on Tailings and Mine Waste* (Eds: OSTRF) **2009**.
- [146] P. Diehl, *Chronology of major tailings dam failures* aufgerufen am 05.03.2019, <http://www.wise-uranium.org/mdaf.html> **2019**.
- [147] E. Schreckling, *Erlösrechnung im industriellen Produktgeschäft: Ein Beitrag zum Marketingcontrolling*, Deutscher Universitätsverlag, Wiesbaden, s.l. **1998**.
- [148] RAG Aktiengesellschaft, *Aufgaben für die Ewigkeit* **2016**.
- [149] KPMG, *Ewigkeitskosten der Kohle betragen 13 Milliarden Euro*, Gutachten im Auftrag des Bundesamts für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle **2006**.
- [150] *Waste as a Resource* (Eds: R. E. Hester, R. M. Harrison), Royal Society of Chemistry, Cambridge **2013**.
- [151] G. M. Mudd, *Resources Policy* **2010**, *35* (2), 98 – 115. DOI: 10.1016/j.resourpol.2009.12.001.
- [152] International Monetary Fund, *IMF Primary Commodity Prices* aufgerufen am 27.07.2017, <http://www.imf.org/external/np/res/commod/index.aspx> **2017**.
- [153] T. D. Kelly, M. R. Grecia, *Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States* aufgerufen am 27.07.2017, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/> **2017**.
- [154] C. Frías, in *Production and recycling of non-ferrous metals: saving resources for a sustainable future* (Eds: Gesellschaft der Metallurgen und Berleute e.V.), GDMB Verlag GmbH. Clausthal-Zellerfeld **2017**.
- [155] G. M. Ritcey, *Tailings management: Problems and solutions in the mining industry*, Process metallurgy, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam **1989**.
- [156] D. A. Singer, V. I. Berger, B. C. Moring, *Porphyry Copper Deposits of the World: Database and Grade and Tonnage Models*, 2008 aufgerufen am 27.07.2017, <https://pubs.usgs.gov/of/2008/1155/> **2008**.

- [157] Europäische Kommission, *Critical Raw Materials: u.a. COM(2014) 297 final*, Brüssel **2014**.
- [158] Europäische Kommission, *Study on the review of the list of Critical Raw Materials: Executive summary* **2017**.
- [159] BMBF, *Wirtschaftsstrategische Rohstoffe für den Hightech-Standort Deutschland, : Forschungs- und Entwicklungsprogramm des BMBF für neue Rohstofftechnologien* aufgerufen am 10.10.2017, https://tu-freiberg.de/sites/default/files/media/ressourcenprofil/wirtschaftsstrategische_rohstoffe.pdf **2012**.
- [160] I. Woltemate, Beurteilung der geochemischen und sedimentpetrographischen Aussagefähigkeit von Bohrproben aus Flotationsabgängen in zwei Absatzbecken des Erzbergwerks Rammelsberg, *Dissertation*, Leibniz-Universität **1988**.
- [161] T. Cordes, *Projektteil: Flotative Aufbereitung: F+E-Fortschrittsbericht 1. Halbjahr 1988: Untersuchungen zur Wiederaufbereitbarkeit der Aufbereitungsabgänge des Erzbergwerks Rammelsberg (B 14/83)*, Goslar **1988**.
- [162] R. Tchagodomou, Beitrag zur Gewinnung von Baustoffen aus Bergeteichmaterial am Beispiel des Bollrichs in Goslar, *vom Autor betreute Masterarbeit*, TU Clausthal **2019**.
- [163] J. Wegmann, Experimentelle Untersuchungen zur flotativen Rückgewinnung von Sulfiden aus den Bergeteichen des Rammelsbergs, *vom Autor betreute Bachelorarbeit*, TU Clausthal **2016**.
- [164] S. Zobel, Auslegung eines Hydrozyklonprozesses zur Entschlammung und Klassierung von Bergeteichmaterial, *vom Autor betreute Bachelorarbeit*, TU Clausthal **2017**.
- [165] M. Kosmulski, *Surface charging and points of zero charge*, Surfactant science series, Vol. 145, CRC Press, Boca Raton **2009**.
- [166] Clariant, *Various Safety Data Sheets and Technical Documentations* **2005-2017**.
- [167] CYTEC, *Various Safety Data Sheets and Technical Documentations* **2005-2017**.
- [168] I. Persson, *Pure and Applied Chemistry* **2010**, 82 (10), 5210. DOI: 10.1351/PAC-CON-09-10-22.
- [169] IFA, *GESTIS-Stoffdatenbank* aufgerufen am 22.08.2017, http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisde:sdbdeu **2017**.
- [170] PubChem, *Chemical Database* aufgerufen am 06.11.2017, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> **2017**.
- [171] Indium Corporation, *German (Deutsch) Safety Data Sheets* aufgerufen am 27.10.2017, <http://www.indium.com/technical-documents/safety-data-sheets/german/> **2017**.
- [172] D. L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds*, 2nd ed., CRC Press, Hoboken **2011**.
- [173] G. Schwedt, T. C. Schmidt, O. J. Schmitz, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, WILEY-VCH, Weinheim **2017**.
- [174] R. W. Kessler, *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*, WILEY-VCH, Weinheim **2006**.

-
- [175] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*, 3rd ed., Colloid science, Vol. 2, Academic Pr, London **1988**.
- [176] K. Siebertz, D. van Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)*, 2nd ed., VDI-Buch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2017**.
- [177] A. Daniel, B. W. Downing, in *Tailings and mine waste '11* (Eds: N. B. Keevil), Institute of Mining Engineering. Vancouver BC **2011**.
- [178] W. Beisheim, Flotative Gewinnung von Buntmetallsulfiden aus Bergeteichmaterial des Rammelsbergs durch den Einsatz von Carbonat-Drückern und den Sammlern Aero 7279 und Aerophine 34148A, *vom Autor betreute Bachelorarbeit*, TU Clausthal **2017**.
- [179] T. Stellfeld, Experimentelle Untersuchung zum Drücken von Pyrit in einer Buntmetallsulfidflotation aus Bergeteichmaterial, *vom Autor betreute Bachelorarbeit*, TU Clausthal **2017**.
- [180] X. Xu, Beitrag zur Entwicklung einer NE-Buntmetallsulfidflotation aus Bergeteichmaterial mit gestufter Chemikaliendosierung, *vom Autor betreute Studienarbeit*, TU Clausthal **2017**.
- [181] C. L. Jiang, X. H. Wang, B. K. Parekh, J. W. Leonard, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 136 (1-2), 51 – 62. DOI: 10.1016/S0927-7757(97)00250-1.
- [182] Y. Mu, Y. Peng, R. A. Lauten, *Minerals Engineering* **2016**, 92, 37 – 46. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.02.007.
- [183] Y. Mu, Y. Peng, R. A. Lauten, *Electrochimica Acta* **2015**, 174, 133 – 142. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.150.
- [184] C. T. O'Connor, C. Botha, M. J. Walls, R. C. Dunne, *Minerals Engineering* **1988**, 1 (3), 203 – 212. DOI: 10.1016/0892-6875(88)90042-8.
- [185] Z. Ren, F. Yu, H. Gao, Z. Chen, Y. Peng, L. Liu, *Minerals* **2017**, 7 (2), 24. DOI: 10.3390/min7020024.
- [186] Y. Yu, L. Ma, M. Cao, Q. Liu, *Minerals Engineering* **2017**, 114, 26 – 36. DOI: 10.1016/j.mineng.2017.09.002.
- [187] J. Hanna, Y. A. Attia, *Advances in Fine Particles Processing*, Springer US, Boston, MA **1990**.
- [188] M. Benzaazoua, M. Kongolo, *International Journal of Mineral Processing* **2003**, 69 (1-4), 221 – 234. DOI: 10.1016/S0301-7516(02)00129-1.
- [189] S. G. Ozkan, *Asian Journal of Chemistry* **2007**, 19 (4).
- [190] CYTEC Industries Inc., *Aero 845 Promoter: Sicherheitsdatenblatt* **2015**.
- [191] S. Keber, Beitrag zur Entwicklung eines Verfahrens zur selektiven Flotation von Baryt aus Flotationsrückständen des Rammelsberges, *vom Autor betreute Studienarbeit*, TU Clausthal **2017**.
- [192] M. Kecir, A. Kecir, *Journal of the Polish Mineral Engineering Society* **2016**, 17 (2), 269 – 278.
- [193] M. C. Hedberg, *J Am Oil Chem Soc* **1970**, 47 (5), 177 – 179. DOI: 10.1007/BF02638747.

- [194] M. Ma, *MINING* **2012**, 1 (2), 56 – 61. DOI: 10.5923/j.mining.20120102.06.
- [195] B. R. Stanmore, P. Gilot, *Fuel Processing Technology* **2005**, 86 (16), 1707 – 1743.
DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.01.023.
- [196] A. M. Hagni, R. D. Hagni, P. R. Taylor, *JOM* **1992**, 44 (4), 36 – 38.
DOI: 10.1007/BF03222818.
- [197] M. Martens, U. Kammer, L. Klesse, R. Stollmeier, F. Nebel, *Hintergrundgespräche zur Einschleusung von Produkten in metallurgische Prozesse, mündlich* **2018**.
- [198] F. Römer, A. Binder, B. Holm, T. Schirmer, *Zwischenbericht REWITA für das Jahr 2017: Projektträger BMBF, Clausthal* **2018**.
- [199] Z. Johan, *Mineralogy and Petrology* **1988**, 39 (3-4), 211 – 229. DOI: 10.1007/BF01163036.
- [200] L. Lu, J. Pan, D. Zhu, in *Iron Ore*, Elsevier **2015**.
- [201] J.M.F. Clout, J. R. Manuel, in *Iron Ore*, Elsevier **2015**.
- [202] H. Müller, in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Eds: F. Ullmann), John Wiley & Sons. [Hoboken, N.J.] **2005 - 2017**.
- [203] D. Rickard, *Pyrite: A natural history of fool's gold*, Oxford Univ. Press, Oxford **2015**.
- [204] *A Practical Guide to the Manufacture of Sulfuric Acid, Oleums, and Sulfonating Agents* (Eds: N. G. Ashar, K. R. Golwalkar), Springer International Publishing, Cham **2013**.
- [205] J. E. Dutrizac, J. Gonzalez, D. Henke, S. James, A. Siegmund, *Lead-Zinc 2000*, 1st ed., Wiley-TMS, s.l. **2013**.
- [206] J. H. Gary, G. E. Handwerk, *Petroleum Refining: Technology and economics*, 2nd ed., Dekker, New York **1984**.
- [207] J. E. Dutrizac, in *Crystallization and Precipitation* (Eds: G. I. Strathdee, M. O. Klein, L. A. Mells), Elsevier **1987**.
- [208] T. Javed, *Iron precipitation and associated metal loss from simulated process solutions*, University of British Columbia **2017**.
- [209] V. Radmehr, S. M. J. Koleini, M. R. Khalesi, M. R. Tavakoli Mohammadi, *J. Inst. Eng. India Ser. D* **2013**, 94 (2), 95 – 104. DOI: 10.1007/s40033-013-0029-x.
- [210] F. Forte, L. Horckmans, K. Broos, E. Kim, F. Kukurugya, K. Binnemans, *RSC Adv* **2017**, 7 (79), 49999 – 50005. DOI: 10.1039/C7RA09150H.
- [211] E. Kim, L. Horckmans, J. Spooren, K. Broos, K. C. Vrancken, M. Quaghebeur, *Hydrometallurgy* **2017**, 169, 290 – 296. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.02.007.
- [212] Unterrichtsmaterialien Chemie, *Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren/ Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure*, <http://unterrichtsmaterialien-chemie.uni-goettingen.de/> **2019**.
- [213] G. X. Wang, D. Chandra, M. C. Fuerstenau, *MMTB* **1995**, 26 (3), 517 – 522.
DOI: 10.1007/BF02653868.

- [214] S. Wang, J. E. Dutrizac, M. L. Free, J. Y. Hwang, D. Kim, *T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA **2012**.
- [215] M. Hourn, D. Turner, *Commercialisation of the Albion Process* **2012**.
- [216] M. D. Larrañaga, R. A. Lewis, R. J. Lewis, *Hawley's condensed chemical dictionary*, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey **2016**.
- [217] A. Lossin, in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Eds: F. Ullmann), John Wiley & Sons. [Hoboken, N.J.] **2005 - 2017**.
- [218] A. Vignes, *Extractive Metallurgy 3: Processing Operations and Routes*, ISTE, Wiley, London **2013**.
- [219] C. Y. Cheng, M. D. Urbani, in *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC 2005* (Eds: Chinese Academy of Science) **2005**.
- [220] D. L. Jones, T. M. McCoy, K. E. Mayhew, C. Y. Cheng, K. R. Barnard, W. Zhang, in *ALTA 2010 Nickel/ Cobalt/ Copper Conference in Perth, W.A.: Proceedings* (Eds: ALTA 2010), ALTA Metallurgical Services. Melbourne **2010**.
- [221] B. Schwab, A. Ruh, J. Manthey, M. Drosik, in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Eds: F. Ullmann), John Wiley & Sons. [Hoboken, N.J.] **2005 - 2017**.
- [222] J. Gnoinski, K. C. Sole, in *Hydrometallurgy 2008: Proceedings of the Sixth International Symposium* (Eds: C. A. Young, P. R. Taylor, C. G. Anderson), SME. Littleton **2008**.
- [223] K. Tozawa, T. Nishimura, M. Akahori, M. A. Malaga, *Hydrometallurgy* **1992**, 30 (1-3), 445 – 461. DOI: 10.1016/0304-386X(92)90099-L.
- [224] D. Yang, G. Xie, G. Zeng, J. Wang, R.-x. Li, *Hydrometallurgy* **2006**, 81 (1), 62 – 66. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.08.008.
- [225] *Crystallization and Precipitation* (Eds: G. I. Strathdee, M. O. Klein, L. A. Mells), Elsevier **1987**.
- [226] A. E. Lewis, *Hydrometallurgy* **2010**, 104 (2), 222 – 234. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.06.010.
- [227] D. S. Flett, *Chemistry for Sustainable Development* **2004**, 12 (1), 81 – 91.
- [228] E. Y. Yazici, P. Altinkaya, O. Celep, H. Deveci, in *Proceedings of the 15th International Mineral Processing Symposium at Istanbul, Turkey* (Eds: M. Celik et al.) **2016**.
- [229] T. Chen, C. Lei, B. Yan, X. Xiao, *Hydrometallurgy* **2014**, 147-148, 178 – 182. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.05.018.
- [230] M. Vemic, F. Bordas, S. Comte, G. Guibaud, P. N. L. Lens, E. D. van Hullebusch, *Environmental technology* **2016**, 37 (17), 2231 – 2242. DOI: 10.1080/09593330.2016.1146341.
- [231] F. Fu, Q. Wang, *Journal of environmental management* **2011**, 92 (3), 407 – 418. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [232] M. Arbabi, N. Golshani, *International Journal of Epidemiologic Research* **2016**, 3 (3), 283 – 293.

- [233] B. Swartz, S. Donegan, S. Amos, in *Heavy Minerals Conference - what next?*, Symposium series / The South African Institute of Mining and Metallurgy (Eds: HMC), Southern African Inst. of Mining and Metallurgy. Johannesburg **2009**.
- [234] R. A. Silva, K. Hawboldt, Y. Zhang, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2018**, 39 (6), 395 – 413. DOI: 10.1080/08827508.2018.1459619.
- [235] H. Fröhlich, C. Meskers, C. Oosterhof, M. Picard, K. Rasenack, *In Access: Entwicklung eines ressourceneffizienten und wirtschaftlichen Recyclingprozesses für LCD-Bildschirmgeräte unter besonderer Berücksichtigung der Rückgewinnung des Indium-Inhalts* **2016**.
- [236] Purolite, *Purolite Product Guide and Safety Sheets* **2015**.
- [237] X. MENG, K. N. HAN, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **1996**, 16 (1), 23 – 61. DOI: 10.1080/08827509608914128.
- [238] T. G. Harvey, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2006**, 27 (4), 231 – 279. DOI: 10.1080/08827500600815271.
- [239] D. Bingöl, M. Canbazoğlu, S. Aydoğan, *Hydrometallurgy* **2005**, 76 (1-2), 55 – 62. DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.09.006.
- [240] A. Künkül, M. Muhtar Kocakerim, S. Yapici, A. Demirbağ, *International Journal of Mineral Processing* **1994**, 41 (3-4), 167 – 182. DOI: 10.1016/0301-7516(94)90026-4.
- [241] S. Yin, L. Wang, A. Wu, E. Kabwe, X. Chen, R. Yan, *Journal of Cleaner Production* **2018**, 189, 746 – 753. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.04.116.
- [242] L. You-Cai, Y. Wei, F. Jian-Gang, L. Li-Feng, Q. Dong, *Can. J. Chem. Eng.* **2013**, 91 (4), 770 – 775. DOI: 10.1002/cjce.21673.
- [243] E. Bidari, V. Aghazadeh, *MMTB* **2015**, 46 (5), 2305 – 2314. DOI: 10.1007/s11663-015-0394-y.
- [244] M. Zhao, J. Fang, L. Zhang, Z. Dai, Z. Yao, *Russ. J. Non-ferrous Metals* **2017**, 58 (6), 591 – 599. DOI: 10.3103/S1067821217060177.
- [245] D. He, C. Yang, Y. Wu, X. Liu, W. Xie, J. Yang, *Minerals* **2017**, 7 (6), 93. DOI: 10.3390/min7060093.
- [246] Z. Wu, D. B. Dreisinger, H. Urch, S. Fassbender, *Hydrometallurgy* **2014**, 142, 121 – 130. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.10.017.
- [247] J. K. OH, J. Y. Lee, H. Y. Lee, S. G. Kim, C. Han, J. K. Shin, *Geosystem Engineering* **1999**, 2 (1), 1 – 6. DOI: 10.1080/12269328.1999.10541133.
- [248] R. Zárate-Gutiérrez, G. T. Lapidus, *Hydrometallurgy* **2014**, 144-145, 124 – 128. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.02.003.
- [249] E. Schmidt, J. Gadamer, F. Bruchhausen, *Anleitung zur Qualitativen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin **1938**.
- [250] R. Zhang, S. Hedrich, F. Römer, A. Schippers, in *Book of Abstracts* **2019**.

- [251] C. Lübke, Untersuchungen zur Erzeugung eines absatzfähigen Barytproduktes aus den abgelagerten Aufbereitungsrückständen des Bergeteichs Bollrich, *vom Autor betreute Bachelorarbeit*, TU Clausthal **2019**.
- [252] *Fluss- und Schwerspat in Deutschland*, 2017th ed. (Eds: K. Kuhn, J. Duba), Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover **2017**.
- [253] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Erdöl- und Erdgasindustrie - Bohrspülungen - Spezifikationen und Prüfungen*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2011**, 75.180.10 (13500).
- [254] Europäische Kommission, *Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen Text von Bedeutung für den EWR: EU-Verordnung Nr. 10/2011* **2011**.
- [255] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Sicherheit von Spielzeug –Teil 3: Migration bestimmter Elemente*, Beuth Verlag, Berlin **2018**, 97.200.50 (DIN EN 71-3:2013+A3:2018).
- [256] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität*, Beuth Verlag, Berlin **2017**, 91.100.30 (DIN EN 206:2013+A1:2016).
- [257] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Rezyklierte Gesteinskörnungen für Beton nach DIN EN 12620 - Teil 101*, Beuth Verlag, Berlin **2017**, 91.100.15 (DIN 4226-101).
- [258] Wirtschaftsverband Mineralische Nebenprodukte, *Steinkohleflugasche: Produktinformation* aufgerufen am 15.03.2019, <https://www.win-ev.org/fileadmin/win-ev.org/Produkte/Produktinformation-Steinkohlenflugasche-2016-09.pdf> **2016**.
- [259] F. Römer, D. Goldmann, *CHEMKON* **2019**, 26 (2). DOI: 10.1002/ckon.201800080.
- [260] M. Collins, K. Buban, M. Faris, I. Masters, M. Antonio, in *Pressure hydrometallurgy 2012: Proceedings of the 51st Conference of Metallurgists, held with ... 42nd Annual Hydrometallurgy Meeting, September 30 to October 3, 2012, Niagara, Ontario, Canada ; symposium* (Eds: M. J. Collins), Canadian Inst. of Mining Metallurgy and Petroleum. Westmount **2012**.
- [261] P. C. van Aswegen, J. van Niekerk, W. Olivier, in *Biomining* (Eds: D. E. Rawlings, D. B. Johnson), Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2007**.
- [262] Niedersächsische Gesellschaft zur Endablagerung von Sonderabfall mbH, *Übersicht über die Zuordnungswerte: TR Boden der LAGA M20 und Deponieverordnung* aufgerufen am 15.03.2019, <https://www.ngsmbh.de/bin/pdfs/Zuordnungswerte.pdf> **2013**.

Anhang

A 1 Verzeichnisse des Anhangs

Inhaltsverzeichnis

A 1	Verzeichnisse des Anhangs.....	xix
A 2	Zeta-Potential.....	xxiii
A 3	Allgemeine Parametererfassung	xxv
A 4	Sulfid-Flotation.....	xxvii
A 5	Baryt-Flotation.....	xxxv
A 6	Verschaltete Flotation/Scale-Up sowie Gesamtprozess	xxxix
A 7	Sulfid-Verwertung	xlix
A 8	Baryt-Verwertung und Berge.....	lv
A 9	Zusätzliche Mikrosondenaufnahmen	lxi
A 10	Röntgendiffraktionsanalysen	lxvii
A 11	Kurzlebenslauf.....	lxxix

Abbildungsverzeichnis

Abbildung A 1:	Zeta-Potenzial-Analyse von Baryt, Pyrit und Chalkopyrit	xxiii
Abbildung A 2:	Zeta-Potenzial-Analyse von Chalkopyrit, Wissenbacher Tonschiefer und Quarz	xxiv
Abbildung A 3:	Chromatogramm Extraktionsmittel (CUTEC).....	lv
Abbildung A 4:	Chromatogramm (Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor) Baryt-Scavenger-Berge.....	lvi
Abbildung A 5:	Chromatogramm (Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor) Baryt-Cleaner-Flotat (CUTEC) ...	lvii
Abbildung A 6:	Mikrosondenaufnahme der Baryt-Rougher-Berge.....	lxi
Abbildung A 7:	Mikrosondenaufnahme eines Baryt-Rougher-Flotats	lxi
Abbildung A 8:	Mikrosondenaufnahme eines Baryt-Rougher-Flotats	lxii
Abbildung A 9:	Sulfid-Konzentrat nach Röstung.....	lxii
Abbildung A 10:	ZnS-Partikel nach Rösten und Laugung mit H_2SO_4	lxiii
Abbildung A 11:	Sulfid-Cleaner nach Laugung mit Ammoniak und Citronensäure	lxiii
Abbildung A 12:	Verwachsungen von Baryt und verschiedenen Sulfiden in der Mikrosondenaufnahme	lxiv
Abbildung A 13:	Verwachsungen von Baryt und Bleiglanz.....	lxiv
Abbildung A 14:	Übersicht über das resultierende Bergematerial	lxv
Abbildung A 15:	Verwachsungen von Sulfid-Partikeln im neuen Bergematerial	lxv
Abbildung A 16:	Partielle Umwandlung von Bleiglanz zu Cerrusit.....	lxvi
Abbildung A 17:	RDA des Ausgangsmaterials	lxvii
Abbildung A 18:	RDA des Ausgangsmaterials	lxviii
Abbildung A 19:	RDA eines aus dem Baryt-Rougher-Flotats.....	lxix
Abbildung A 20:	RDA eines Baryt-Cleaner-Flotats.....	lxx
Abbildung A 21:	RDA der Sulfid-Rougher-Berge	lxxi
Abbildung A 22:	RDA eines Baryt-Rougher-Flotats.....	lxxii
Abbildung A 23:	RDA eines Baryt-Cleaner-Flotats.....	lxxiii
Abbildung A 24:	RDA eines geglähten Sulfid-Cleaner-Flotats	lxxiv

Abbildung A 25: RDA eines geglühten Sulfid-Cleaner-Flotats nach der atmosphärischen Laugung mit Schwefelsäure	lxxv
Abbildung A 26: RDA des Sulfid-Konzentrats nach der Ammoniaklaugung	lxxvi
Abbildung A 27: RDA des Sulfid-Konzentrats nach Ammoniak- und Citronensäurelaugung.....	lxxvii
Abbildung A 28: RDA der Berge nach Sulfid- und Baryt-Flotation	lxxviii

Tabellenverzeichnis

Tabelle A 1: Rohdaten der Versuchsreihe zur Einstellung der Rührgeschwindigkeit	xxv
Tabelle A 2: Rohdaten der Versuchsreihe zur Einstellung der Feststoffkonzentration.....	xxv
Tabelle A 3: Rohdaten zu den Versuchen der direkten Flotation von Fe (Pyrit) mit verschiedenen Xanthaten	xxvii
Tabelle A 4: Rohdaten zu den Versuchen zur direkten Flotation von Fe (Pyrit) durch verschiedene Xanthate	xxvii
Tabelle A 5: Versuche zur direkten Flotation von Fe (Pyrit).....	xxviii
Tabelle A 6: Rohdaten der Versuchsreihe zur Dosierung von CuSO ₄ mit KAX	xxviii
Tabelle A 7: Rohdaten der Versuchsreihe zur Dosierung von CuSO ₄ bei gestufter Dosierung mit LIP.....	xxviii
Tabelle A 8: Rohdaten der Versuchsreihe zur Dosierung von Bleiacetat mit Aerophine	xxix
Tabelle A 9: Rohdaten der Versuchsreihe zur Dosierung von NaCN.....	xxix
Tabelle A 10: Rohdaten der Versuchsreihe zur Konditionierdauer von Pionera F-250.....	xxx
Tabelle A 11: Rohdaten des Vergleichs zwischen den Pyrit-Drückern Pionera F-250 und NaCN.....	xxx
Tabelle A 12: Rohdaten des Vergleichs verschiedener Gangart-Drücker	xxxi
Tabelle A 13: Rohdaten des Vergleichs verschiedener Gangart-Drücker	xxxii
Tabelle A 14: Rohdaten der gestuften Flotation	xxxii
Tabelle A 15: Rohdaten der gestuften Flotation	xxxiii
Tabelle A 16: Rohdaten der Flotation mit Aero 7279 in Abhängigkeit des pH-Werts	xxxiii
Tabelle A 17: Rohdaten der Flotation mit Aero 7279 in Abhängigkeit der Dosierung	xxxiii
Tabelle A 18: Rohdaten der Flotation mit Aerophine 3418 A in Abhängigkeit des pH-Werts	xxxiv
Tabelle A 19: Rohdaten der gestuften Flotation mit LIP in Abhängigkeit des pH-Werts	xxxiv
Tabelle A 20: Rohdaten der gestuften Flotation mit LIP zur Überprüfung des Austrags über die Zeit	xxxiv
Tabelle A 21: Rohdaten zur Untersuchung des pH-Wert-Einflusses bei der Baryt-Flotation.....	xxxv
Tabelle A 22: Rohdaten zur Untersuchung des Einflusses des Sammlereinsatzes bei der Baryt-Flotation.....	xxxv
Tabelle A 23: Rohdaten zur Untersuchung des Einflusses von Natronwasserglas bei der Baryt-Flotation.....	xxxvi
Tabelle A 24: Rohdaten zur Untersuchung des Einflusses von BaCl ₂ in der Baryt-Flotation	xxxvi
Tabelle A 25: Rohdaten zur Untersuchung des Einflusses des Schäumereinsatzes in der Baryt-Flotation	xxxvi
Tabelle A 26: Rohdaten zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Baryt-Flotation	xxxvii
Tabelle A 27: Rohdaten Cleaner-Flotation.....	xxxvii
Tabelle A 28: Rohdaten der pneumatischen Baryt-Flotation in Abhängigkeit der Zeit.....	xxxix
Tabelle A 29: Rohdaten einer direkten Baryt-Flotation im Scale-Up zur Überprüfung der Übertragbarkeit	xxxix
Tabelle A 30: Rohdaten des Vergleichs von Aerophine 3418 A und Hostafлот LIP im Scale-Up.....	xl
Tabelle A 31: Rohdaten der verketteten Flotation durch Sulfid- und Baryt-Rougher-Flotation mit Aerophine 3418 A	xl
Tabelle A 32: Rohdaten der Übersicht über verschiedene Sulfid-Rougher-Versuche im Scale-Up	xl
Tabelle A 33: Rohdaten der Übersicht über verschiedene Baryt-Rougher-Versuche nach der Sulfid-Flotation im Scale-Up .	xli
Tabelle A 34: Rohdaten der verschiedenen Sulfid-Scavenger-Versuche	xli
Tabelle A 35: Rohdaten der Sulfid-Cleaner-Flotation im zeitlichen Verlauf	xlii
Tabelle A 36: Rohdaten des Baryt-Roughers nach der Sulfid-Flotation im Labortest	xlii
Tabelle A 37: Rohdaten erste Baryt-Cleaner-Flotation	xliii
Tabelle A 38: Versuchsdaten zur Erhöhung der Reinheit in der Baryt-Cleaner-Flotation.....	xliii
Tabelle A 39: Rohdaten Baryt-Scavenger	xliii
Tabelle A 40: Detaillierte Analyse des Gesamtflotationssystems I	xliv
Tabelle A 41: Detaillierte Analyse des Gesamtflotationssystems II.....	xliv
Tabelle A 42: Übersicht über das stufenweise Ausbringen in der Flotation.....	xl v
Tabelle A 43: Übersicht über das gesamte Ausbringen in der Flotation.....	xl v
Tabelle A 44: Übersicht über die Verteilungskoeffizienten in dem Gesamtverfahren (I)	xlvi

Tabelle A 45: Übersicht über die Verteilungskoeffizienten in dem Gesamtverfahren (I)	xlvi
Tabelle A 46: Übersicht über die Verteilungskoeffizienten in dem Gesamtverfahren (III)	xlvi
Tabelle A 47: Übersicht über das approximierte Ausbringen verschiedener Elemente in den vorgeschlagenen Verfahrensrouten. Angaben teilweise basierend auf Abschätzungen und Übertragungen	xlvi
Tabelle A 48: Analysedaten zur Ergebnisübersicht über die atmosphärische Laugung	xlvi
Tabelle A 49: Analysedaten zum zeitlichen Verlauf der atmosphärischen Laugung	l
Tabelle A 50: Indium-Ausbringen im Ionenaustauscher-Screening	l
Tabelle A 51: Werte Ionenaustauscherversuche mit Purolite D5041 und S957	l
Tabelle A 52: Werte Ionenaustauscherversuche mit Purolite D5041	li
Tabelle A 53: Werte Ionenaustauscherversuche mit Purolite S950	li
Tabelle A 54: Ionenaustauscherversuche mit Lösung aus Laugungsversuchen	li
Tabelle A 55: Rohdaten verschiedener Ammoniak-Laugungen des Sulfid-Konzentrats	lii
Tabelle A 56: Rohdaten zur Rückgewinnung von Zink und Kupfer aus Ammoniak	lii
Tabelle A 57: Rohdaten verschiedener Zitronen- und Essigsäure-Laugungen in der Übersicht	liii
Tabelle A 58: Ausbringen von Zitronen- und Essigsäure-Laugungen (Laugungsrückstände)	liii
Tabelle A 59: Rohdaten Baryt-Cleaner-Flotation in Abhängigkeit der Zeit	lviii
Tabelle A 60: Rohdaten der Laugung Baryt-Cleaner-Flotation	lviii
Tabelle A 61: Zuordnungswerte Feststoffkriterien TR Boden der LAGA M 20 und Deponieverordnung	lix
Tabelle A 62: Zuordnungswerte Eluatkriterien TR Boden der LAGA M 20 und Deponieverordnung	lx

A 2 Zeta-Potential

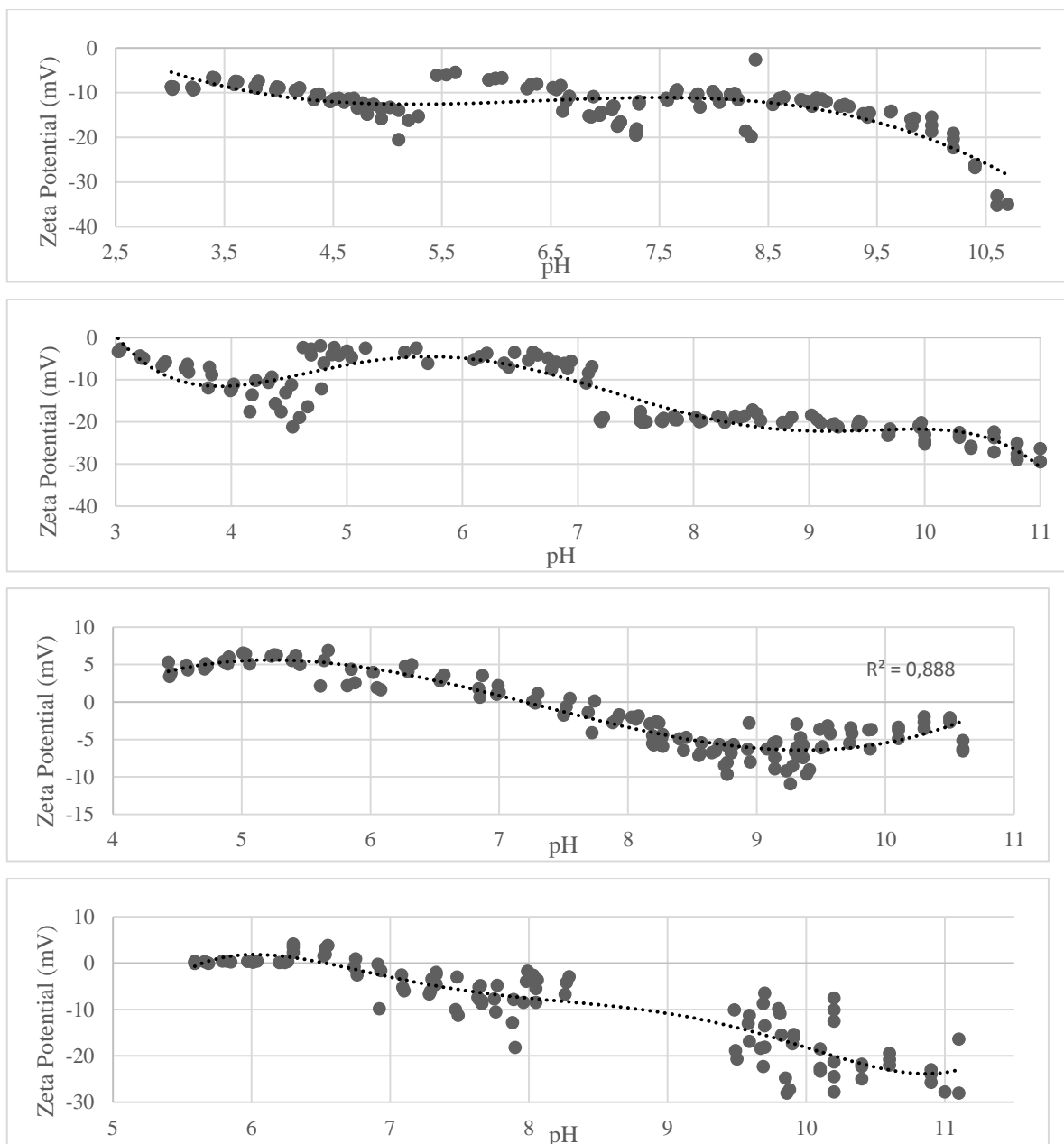


Abbildung A 1: Zeta-Potenzial-Analyse von Baryt, Pyrit und Chalkopyrit (von oben nach unten). Baryt handgeklaut (Rammelsberg), Baryt handgeklaut (Bad Lauterberg), Pyrit handgeklaut (Rammelsberg) und Chalkopyrit synthetisch (Firma Roth)

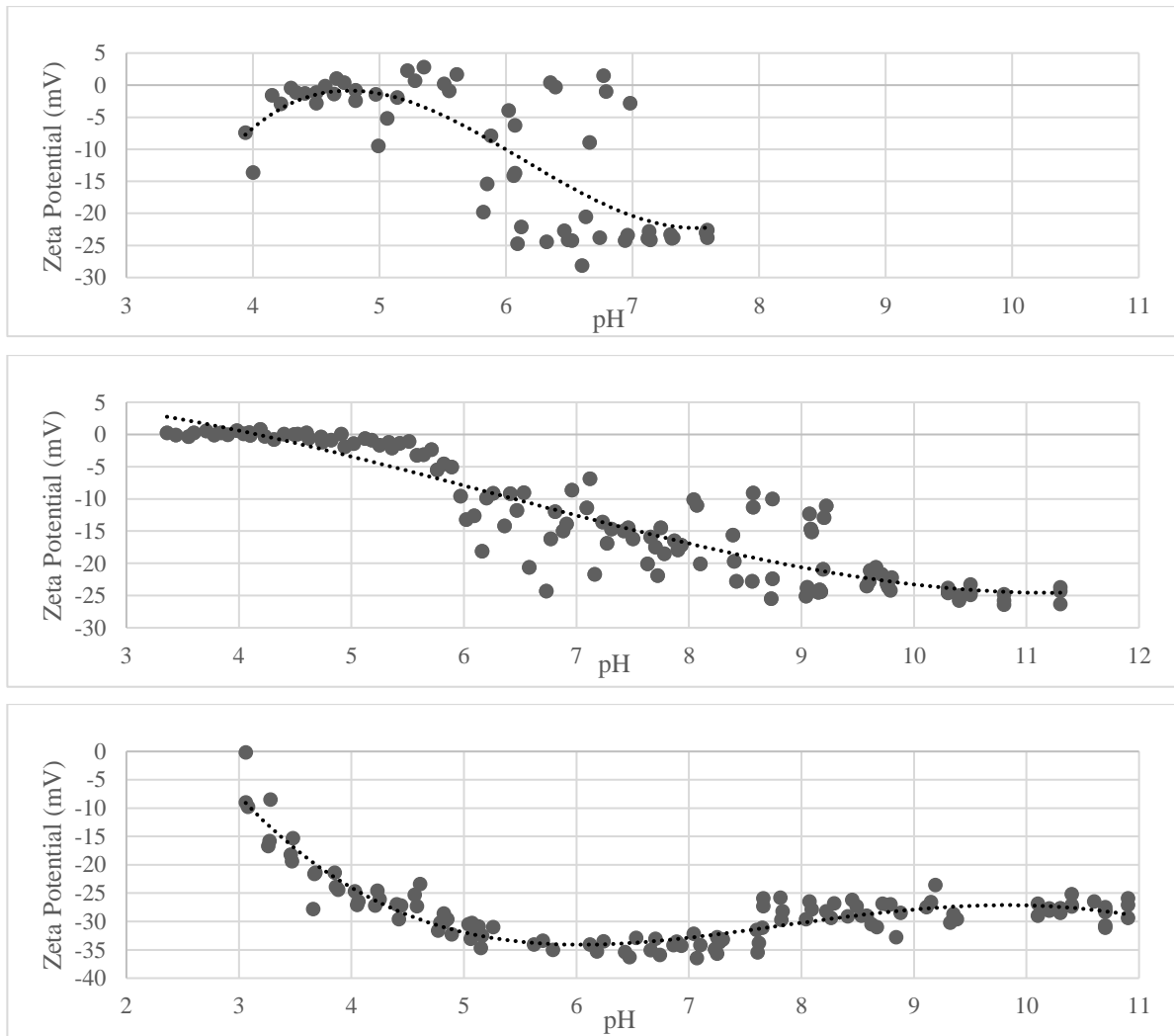


Abbildung A 2: Zeta-Potenzial-Analyse von Chalkopyrit, Wissenbacher Tonschiefer und Quarz (von oben nach unten).
Chalkopyrit handgeklaut (Rammelsberg), Wissenbacher Tonschiefer synthetisch (Universitätsstandard) und Quarz synthetisch (Roth)

A 3 Allgemeine Parametererfassung

Tabelle A 1: Rohdaten der Versuchsreihe zur Einstellung der Rührgeschwindigkeit während der Flotation. 300 g/t KAX, pH 11, 50 g/t Flotanol C07, 300 g/t Feststoff

U/min Flotation	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
g/t		%	%	%	%	%	g
1500	Flotat	4,67	2,19	2,22	0,32	25,39	63,16
1500	Berge	18,77	0,82	1,13	0,08	6,60	239,22
2000	Flotat	6,586	2,153	2,106	0,305	24,157	81,39
2000	Berge	18,576	0,738	1,136	0,062	5,886	217,84
2500	Flotat	9,417	1,961	2,273	0,268	20,582	107,96
2500	Berge	19,642	0,659	0,858	0,045	5,34	191,87

Tabelle A 2: Rohdaten der Versuchsreihe zur Einstellung der Feststoffkonzentration während der gestuften Flotation mit LIP (3*300 g/t), Flotanol C07 (50 + 2*10 g/t), 300 g/t CuSO₄ bei pH 7

U/min Flotation	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
g/t		%	%	%	%	%	g
150	Flotat	5,23	3,23	4,74	0,45	23,15	34,75
150	Berge	26,14	0,60	0,55	0,04	4,44	136,81
300	Flotat	6,34	3,41	4,63	0,46	22,77	77,47
300	Berge	26,44	0,49	0,49	0,02	4,09	267,97
450	Flotat	13,06	2,31	2,75	0,27	15,54	196,85
450	Berge	27,31	0,43	0,47	0,02	3,83	319,91

A 4 Sulfid-Flotation

Tabelle A 3: Rohdaten zu den Versuchen der direkten Flotation von Fe (Pyrit) mit verschiedenen Xanthaten. Jeweils 300 g/l FS, 300 g/t Sammler, 50 g/t Schaumer und pH 6

Sammler	Fraktion	Cu	Fe	Ca	Si	Masse
		%	%	%	%	%
KAX	Berge	0,03	5,42	4,18	2,35	73
	Flotat 1	0,45	30,46	0,69	1,04	20
	Flotat 2	0,53	21,36	2,47	1,62	7
KBX	Berge	0,04	5,36	4,26	2,22	73
	Flotat 1	0,49	31,00	0,58	0,96	20
	Flotat 2	0,51	19,66	2,71	1,90	6
KEX	Berge	0,05	5,70	4,37	3,05	74
	Flotat 1	0,45	30,98	0,57	0,99	19
	Flotat 2	0,54	22,51	2,30	1,59	7
KIX	Berge	0,03	5,27	4,12	2,47	69
	Flotat 1	0,46	30,17	0,84	1,17	21
	Flotat 2	0,32	14,86	3,26	2,04	10
KPX	Berge	0,03	5,37	3,51	2,79	64
	Flotat 1	0,37	26,04	1,24	1,71	25
	Flotat 2	0,20	10,30	2,90	2,38	11

Tabelle A 4: Rohdaten zu den Versuchen zur direkten Flotation von Fe (Pyrit) durch verschiedene Xanthate. Jeweils 300 g/l FS, 300 g/t Sammler, 50 g/t Schaumer und pH 8

Sammler	Fraktion	Cu	Fe	Ca	Si	Masse
		%	%	%	%	%
KAX	Berge	0,04	5,77	4,23	2,38	75
	Flotat 1	0,46	29,03	0,93	1,12	20
	Flotat 2	0,54	27,26	1,78	1,28	05
KBX	Berge	0,03	5,48	4,35	2,81	72
	Flotat 1	0,57	30,24	0,61	1,08	20
	Flotat 2	0,38	25,41	2,25	1,47	08
KEX	Berge	0,04	5,52	4,32	2,90	75
	Flotat 1	0,49	30,39	0,61	1,07	15
	Flotat 2	0,48	26,32	1,67	1,66	10
KIX	Berge	0,04	5,25	4,22	2,43	71
	Flotat 1	0,45	29,40	0,79	1,19	21
	Flotat 2	0,39	18,03	2,70	1,90	8
KPX	Berge	0,04	5,33	3,50	2,37	71
	Flotat 1	0,39	28,03	0,91	1,37	19
	Flotat 2	0,27	15,28	2,49	2,13	10

Tabelle A 5: Versuche zur direkten Flotation von Fe (Pyrit) bei pH 6 mit verschiedenen Sammlern. jeweils 300 g/l FS, 300 g/t Sammler (Mercaptobenzol Aero 407 200 g/t), 50 g/t Schaumer (Testbenzin 25 g/t)

Sammler	Fraktion	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
		%	%	%	%	g
KAX, Oxidieren durch Luft	Berge	1,02	1,21	0,09	8,09	261,05
	Flotat	2,97	3,27	0,48	33,02	43,29
KAX, Standard	Berge	1,09	1,13	0,10	8,58	248,71
	Flotat	2,68	3,72	0,43	32,87	41,35
KAX, Waschen, HCL	Berge	1,00	1,44	0,09	7,85	258,26
	Flotat	2,99	1,90	0,47	34,10	44,32
KAX, Waschen. Dest. Wasser	Berge	1,03	1,38	0,10	7,95	254,26
	Flotat	2,82	2,07	0,44	33,46	42,15
Mercaptobenzol	Berge	1,22	1,53	0,11	9,59	271,49
	Flotat	2,19	1,41	0,44	34,42	29,85
Mercaptobenzol mit Oxidieren	Berge	1,18	1,49	0,12	10,54	281,02
	Flotat	2,67	1,96	0,51	33,54	21,34
Testbenzin, Oxidieren	Berge	1,15	1,34	0,11	11,64	290,08
	Flotat	3,81	3,52	0,66	23,02	15,78

Tabelle A 6: Rohdaten der Versuchsreihe zur Dosierung von CuSO₄ mit KAX bei pH 7, 300 g/t KAX, 20 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff

CuSO ₄ -Dosierung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
g/t		%	%	%	%	%	g
0	Flotat	6,59	2,15	2,11	0,31	24,16	81,39
0	Berge	18,58	0,74	1,14	0,06	5,89	217,84
300	Flotat	9,45	1,89	2,57	0,28	19,76	113,51
300	Berge	19,43	0,64	0,67	0,06	5,45	189,43
600	Flotat	4,85	2,30	3,40	0,38	24,05	77,17
600	Berge	19,51	0,69	0,65	0,07	5,77	224,55
900	Flotat	4,57	2,40	3,56	0,41	24,37	73,43
900	Berge	19,91	0,68	0,63	0,07	6,09	229,31

Tabelle A 7: Rohdaten der Versuchsreihe zur Dosierung von CuSO₄ bei gestufter Dosierung mit LIP bei pH 7, 3*300 g/t LIP, 50 + 2*10 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff

CuSO ₄ -Dosierung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
g/t		%	%	%	%	%	g
0	Flotat	13,95	2,21	2,76	0,23	15,01	136,64
0	Berge	27,51	0,44	0,45	0,02	3,91	207,95
150	Flotat	11,22	2,52	3,27	0,31	17,21	114,23
150	Berge	27,12	0,44	0,43	0,02	3,79	229,46
300	Flotat	6,34	3,41	4,63	0,46	22,77	77,47
300	Berge	26,44	0,49	0,49	0,02	4,09	267,97
450	Flotat	6,70	3,38	4,33	0,46	22,64	73,05
450	Berge	25,98	0,56	0,56	0,03	4,34	271,90

Tabelle A 8: Rohdaten der Versuchsreihe zur Dosierung von Bleiacetat mit Aerophine bei pH 7, 300 g/t Aerophine, 37,5 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff

Bleiacetat-Dosierung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
g/t		%	%	%	%	%	g
0	Flotat	2,979	3,305	4,152	0,492	29,284	37,95
0	Berge	17,219	1,037	1,131	0,107	9,503	263,33
250	Flotat	3,017	3,443	4,594	0,518	29,275	38,5
250	Berge	17,041	1,018	1,076	0,105	9,456	265,73
500	Flotat	4,159	3,042	3,808	0,455	27,323	47,93
500	Berge	17,114	0,993	1,05	0,094	9,011	256,73
750t	Flotat	3,784	3,13	4,006	0,469	27,845	38,9
750	Berge	16,341	1,071	1,075	0,107	9,571	265,08
1000t	Flotat	3,52	3,079	3,84	0,457	27,638	40,13
1000	Berge	16,232	1,079	1,159	0,103	9,539	264,09
1500	Flotat	5	3	3,712	0,442	26,489	48,4
1500	Berge	16,195	1,064	1,084	0,112	9,244	261,7

Tabelle A 9: Rohdaten der Versuchsreihe zur Dosierung von NaCN bei pH 11, 300 g/t KAX, 50 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff

NaCN - Dosierung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
g/t		%	%	%	%	%	g
0	Flotat	7,19	2,56	2,56	0,39	21,74	45,81
0	Berge	19,74	0,82	0,93	0,08	7,26	258,42
50	Flotat	9,77	2,71	3,61	0,41	18,46	41,79
50	Berge	18,90	0,83	0,79	0,09	8,31	263,17
100	Flotat	12,60	2,89	4,21	0,41	16,25	40,22
100	Berge	17,66	0,88	0,85	0,10	10,21	254,69
150	Flotat	13,51	2,48	3,55	0,37	16,09	44,67
150	Berge	21,67	0,97	0,95	0,11	10,58	275,68
200	Flotat	12,57	2,44	3,57	0,37	15,17	30,75
200	Berge	19,72	0,97	0,99	0,11	10,19	290,83

Tabelle A 10: Rohdaten der Versuchsreihe zur Konditionierdauer von Pionera F-250 bei pH 10, 300 g/t KAX, 50 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff. Konditionierung im Attritor bei 300 U/min, bei 60 % Feststoffkonzentration

Konditionier- dauer	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Ca	Si	Masse
min		%	%	%	%	%	%	%	g
0	Flotat	6,09	2,31	3,18	0,34	24,26	1,38	2,48	82,42
0	Berge	22,27	0,74	0,69	0,07	6,23	5,90	11,20	215,37
10	Flotat	5,14	2,41	3,43	0,39	24,57	1,32	1,99	67,76
10	Berge	20,83	0,80	0,78	0,08	7,07	5,66	10,84	228,81
15	Flotat	8,05	2,22	3,08	0,32	22,19	2,02	3,46	91,10
15	Berge	21,29	0,73	0,66	0,06	6,49	5,83	11,17	205,96
22,5	Flotat	5,26	2,67	3,69	0,41	24,14	1,36	2,37	60,60
22,5	Berge	21,47	0,81	0,76	0,08	7,77	5,58	10,59	233,45
30	Flotat	5,74	2,77	4,30	0,44	22,65	1,62	2,63	45,95
30	Berge	19,50	0,89	0,85	0,09	9,50	5,29	10,06	249,72
45	Flotat	5,93	3,66	5,47	0,56	21,07	2,46	4,63	36,59
45	Berge	18,39	0,83	0,76	0,08	9,90	5,00	9,44	259,19
60	Flotat	8,77	3,13	5,08	0,49	18,16	2,63	4,46	44,59
60	Berge	18,68	0,83	0,73	0,09	10,45	5,08	9,68	249,72
90	Flotat	6,44	4,57	7,99	0,71	18,11	2,37	3,44	23,07
90	Berge	19,22	0,89	0,79	0,09	11,19	5,24	9,99	253,89

Tabelle A 11: Rohdaten des Vergleichs zwischen den Pyrit-Drückern Pionera F-250 und NaCN bei 300g/t KAX, pH 10, 300 g/l Feststoff, Konditionierung im Attritor bei 300 U/min (nur Pionera)

Beschreibung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
		%	%	%	%	%	g
200 g/t F-250, 45 Min. Kond.	Flotat	5,93	3,66	5,47	0,56	21,07	36,59
200 g/t F-250, 45 Min. Kond.	Berge	18,39	0,83	0,76	0,08	9,90	259,19
200 g/t F-250, 90 Min. Kond.	Flotat	6,44	4,57	7,99	0,71	18,11	23,07
200 g/t F-250, 90 Min. Kond.	Berge	19,22	0,89	0,79	0,09	11,19	253,89
100 g/t NaCN	Flotat	12,60	2,89	4,21	0,41	16,25	40,22
100 g/t NaCN	Berge	17,66	0,88	0,85	0,10	10,21	254,69
200 g/t NaCN	Flotat	12,57	2,44	3,57	0,37	15,17	30,75
200 g/t NaCN	Berge	19,72	0,97	0,99	0,11	10,19	290,83

Tabelle A 12: Rohdaten des Vergleichs verschiedener Gangart-Drücker bei 300g/t KAX, pH 11 300 g/l Feststoff

Drücker	Fraktion	Gewicht	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Ca	Si
		g	%	%	%	%	%	%	%
Ausgangs- material			16,32	1,28	1,32	0,13	11,64	3,52	5,04
Ohne Drücker	Berge	269,73	17,14	0,94	0,79	0,09	10,24	3,97	10,03
Ohne Drücker	Flotat	28,38	4,52	4,37	5,88	0,58	24,76	1,65	4,33
Natriumwasser- glas 250g/t	Berge	277,41	17,16	1,00	0,88	0,11	10,85	3,87	8,93
Natriumwasser- glas 250g/t	Flotat	22,64	5,43	4,75	6,91	0,63	22,92	1,88	5,56
Natriumwasser- glas 750g/t	Berge	278,80	16,22	0,97	0,91	0,09	10,42	3,98	7,27
Natriumwasser- glas 750g/t	Flotat	20,27	1,95	5,37	6,72	0,69	27,49	1,17	6,17
AlCl₃ 250g/t	Berge	275,41	18,06	0,98	0,87	0,10	10,27	3,81	7,10
AlCl₃ 250g/t	Flotat	24,49	2,80	4,67	6,30	0,61	27,53	1,25	3,04
AlCl₃ 750g/t	Berge	280,04	16,50	0,98	0,87	0,10	10,44	4,03	7,61
AlCl₃ 750g/t	Flotat	23,05	2,20	4,97	6,89	0,66	27,71	1,19	2,90
FeCl₃ 250g/t	Berge	280,63	17,88	0,99	0,89	0,10	10,40	3,99	8,43
FeCl₃ 250g/t	Flotat	22,89	2,92	4,98	6,93	0,64	27,20	1,32	5,05
FeCl₃ 750g/t	Berge	273,92	17,61	0,96	0,85	0,10	10,57	3,91	8,86
FeCl₃ 750g/t	Flotat	21,19	3,07	5,13	7,25	0,68	25,76	1,43	4,61

Tabelle A 13: Rohdaten des Vergleichs verschiedener Gangart-Drücker bei 150 g/t Aero 7279, pH 9, 300 g/l Feststoff

Beschreibung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
		%	%	%	%	%	g
Standard	Flotat	3,248	2,522	3,25	0,403	27,416	72,01
Standard	Berge	18,789	0,879	1,021	0,102	7,418	237,73
A4 200 g/t	Flotat	8,74	2,41	3,21	0,36	21,99	76,47
A4 200 g/t	Berge	18,05	0,74	0,74	0,07	7,99	201,08
A4 100 g/t	Flotat	3,36	2,81	3,75	0,43	27,72	98,75
A4 100 g/t	Berge	17,53	0,77	0,75	0,06	6,83	217,36
A4 300 g/t	Flotat	1,97	2,99	4,35	0,47	28,36	56,12
A4 300 g/t	Berge	17,96	0,87	0,86	0,09	8,30	235,91
A3-2 900 g/t	Flotat	2,76	3,15	4,41	0,49	28,65	64,21
A3-2 900 g/t	Berge	19,49	0,83	0,83	0,08	8,21	246,09
A3-2 700 g/t	Flotat	3,55	2,86	3,83	0,43	27,97	80,57
A3-2 700 g/t	Berge	19,58	0,76	0,81	0,06	6,72	227,76
A3-2 1100 g/t	Flotat	3,86	2,63	3,67	0,40	26,88	65,62
A3-2 1100 g/t	Berge	18,19	0,91	0,94	0,10	8,07	227,63
Stärke 750 g/t	Flotat	6,67	2,34	3,30	0,33	26,25	67,08
Stärke 750 g/t	Berge	17,94	1,01	1,06	0,11	8,88	241,44
Stärke 550 g/t	Flotat	7,05	2,29	3,31	0,34	25,95	69,35
Stärke 550 g/t	Berge	17,97	0,98	1,03	0,11	8,71	236,43
Stärke 950 g/t	Flotat	12,39	1,85	2,64	0,26	17,85	57,36
Stärke 950 g/t	Berge	16,62	1,17	1,27	0,17	11,94	247,62
Quebracho 200 g/t	Flotat	2,28	2,81	4,42	0,45	28,63	56,63
Quebracho 200 g/t	Berge	18,28	0,97	0,91	0,09	8,65	251,45
Quebracho 100 g/t	Flotat	2,86	2,88	3,92	0,44	28,64	73,04
Quebracho 100 g/t	Berge	18,94	0,80	0,82	0,07	6,98	231,25
Quebracho 300 g/t	Flotat	2,00	2,71	3,86	0,39	28,16	59,16
Quebracho 300 g/t	Berge	18,18	0,92	0,92	0,10	8,17	253,47
Gelbdextrin 400 g/t	Flotat	3,40	2,79	4,21	0,44	27,56	67,15
Gelbdextrin 400 g/t	Berge	18,86	0,88	0,86	0,09	7,91	241,22
Gelbdextrin 250 g/t	Flotat	2,76	2,76	3,80	0,42	28,48	69,13
Gelbdextrin 250 g/t	Berge	18,09	0,83	0,83	0,08	7,17	238,53
Gelbdextrin 550 g/t	Flotat	4,13	2,75	4,37	0,41	26,78	48,53

Tabelle A 14: Rohdaten der gestuften Flotation mit LIP, pH 7, 300 g/l Feststoff, 300 g/t CuSO₄, 50 + 4*10 g/t Flotanol C07

Zeit	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
min	%	%	%	%	%	g
5	6,24	3,56	5,22	0,52	22,90	42,67
10	11,95	2,11	1,68	0,22	17,59	52,40
15	17,62	1,03	0,83	0,08	8,37	49,98
20	17,02	0,89	0,75	0,07	7,05	18,13
25	17,57	0,89	0,75	0,06	7,02	19,81
Berge	21,64	0,41	0,35	0,02	4,29	166,63

Tabelle A 15: Rohdaten der gestuften Flotation mit KAX (5*300 g/t) bei pH 10, 50 + 4*25 g/t Flotanol C07, 300 g/l Feststoff, 300 g/t CuSO₄

Zeit	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
min	%	%	%	%	%	g
5	4,64	3,13	4,26	0,42	24,41	31,44
10	7,82	3,25	3,34	0,40	20,74	24,96
15	13,09	2,69	2,81	0,32	15,20	14,82
20	17,09	1,86	1,94	0,19	9,66	9,58
25	21,01	1,28	1,26	0,12	7,13	11,24
Berge	30,12	0,37	0,32	0,03	3,69	255,53

Tabelle A 16: Rohdaten der Flotation mit Aero 7279 in Abhängigkeit des pH-Werts bei 150 g/t Aero 7279 mit 300 g/t CuSO₄ und 300 g/l Feststoff

pH-Wert	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
		%	%	%	%	%	g
6	Flotat	8,47	2,25	2,48	0,33	21,38	56,61
	Berge	19,25	0,90	0,97	0,11	6,28	222,43
7	Flotat	8,00	2,30	2,50	0,34	21,74	54,13
	Berge	20,85	0,94	0,96	0,09	6,54	222,26
8	Flotat	9,67	2,26	2,53	0,31	20,13	69,16
	Berge	20,73	0,85	0,82	0,08	5,84	206,29
9	Flotat	7,83	2,61	2,86	0,37	22,60	52,39
	Berge	20,02	0,87	0,86	0,08	6,33	228,06
10	Flotat	9,13	2,39	2,69	0,33	20,38	66,92
	Berge	20,91	0,81	0,78	0,08	5,96	210,86
11	Flotat	9,53	2,48	2,78	0,34	19,76	78,64
	Berge	20,94	0,69	0,65	0,06	5,27	201,07
12	Flotat	14,04	1,72	1,95	0,22	14,15	136,23
	Berge	21,89	0,60	0,57	0,05	4,78	141,67

Tabelle A 17: Rohdaten der Flotation mit Aero 7279 in Abhängigkeit der Dosierung bei pH 9 mit 300 g/t CuSO₄ und 300 g/l Feststoff

Aero-7279-Dosierung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
		%	%	%	%	%	g
100	Flotat	9,0	2,9	4,3	0,5	20,4	45,6
100	Berge	15,3	0,9	0,9	0,1	11,1	256,1
150	Flotat	10,5	2,7	3,9	0,4	20,4	58,4
150	Berge	15,5	0,9	0,8	0,1	10,8	239,3
200	Flotat	17,3	1,4	1,7	0,2	14,2	169,3
200	Berge	10,9	0,9	0,9	0,1	10,5	130,3
250	Flotat	18,2	1,4	1,7	0,2	14,1	202,0
250	Berge	6,9	0,8	0,8	0,1	9,5	96,8

Tabelle A 18: Rohdaten der Flotation mit Aerophine 3418 A in Abhängigkeit des pH-Werts bei 150 g/t Sammler und 50 g/t C07 mit 300 g/t CuSO₄ und 300 g/l Feststoff

pH-Wert	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
		%	%	%	%	%	g
6	Flotat	7,32	3,08	3,16	0,40	21,18	80,23
	Berge	22,02	0,44	0,48	0,02	4,58	198,40
7	Flotat	9,65	2,61	2,76	0,36	18,80	97,56
	Berge	22,76	0,43	0,44	0,02	4,43	180,08
8	Flotat	12,14	2,20	2,34	0,28	16,37	122,95
	Berge	22,41	0,43	0,45	0,02	4,40	158,86
9	Flotat	13,25	2,03	2,12	0,26	15,51	136,01
	Berge	23,59	0,43	0,43	0,02	4,32	142,65
10	Flotat	15,09	1,78	1,83	0,22	13,60	162,99
	Berge	23,28	0,43	0,47	0,02	4,31	111,53
11	Flotat	16,92	1,44	1,51	0,17	11,38	202,54
	Berge	22,37	0,49	0,52	0,04	4,78	76,27
12	Flotat	15,18	1,72	1,82	0,22	13,12	150,10
	Berge	21,75	0,53	0,55	0,04	5,26	128,17

Tabelle A 19: Rohdaten der gestuften Flotation mit LIP in Abhängigkeit des pH-Werts. Mit LIP (3*200 g/t), C07 (30 + 2*25 g/t), 250 g/t Feststoff und 300 g/t CuSO₄

pH-Wert	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
		%	%	%	%	%	g
6	Flotat	8,80	3,05	4,30	0,41	19,51	74,72
	Berge	26,66	0,53	0,47	0,03	4,12	267,29
7	Flotat	6,16	3,34	4,85	0,45	20,94	61,51
	Berge	26,35	0,54	0,52	0,03	4,20	280,10
8	Flotat	7,03	3,34	4,67	0,46	20,60	65,27
	Berge	27,24	0,55	0,51	0,03	4,03	275,71
9	Flotat	6,84	3,42	4,77	0,45	21,41	59,82
	Berge	26,08	0,60	0,62	0,03	4,25	282,20
10	Flotat	5,95	3,38	4,93	0,45	21,38	54,36
	Berge	26,17	0,60	0,53	0,04	4,32	287,69
11	Flotat	6,70	3,83	5,87	0,49	20,98	33,89
	Berge	25,48	0,74	0,71	0,06	5,50	313,04
12	Flotat	10,63	2,96	6,54	0,41	14,32	30,62
	Berge	24,494	0,841	0,755	0,076	6,591	311,95

Tabelle A 20: Rohdaten der gestuften Flotation mit LIP zur Überprüfung des Austrags über die Zeit. Mit LIP (3*200 g/t), C07 (50 + 2*10 g/t), 300 g/l Feststoff und 300 g/t CuSO₄ bei pH 7

Zeit	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
min		%	%	%	%	%	g
2,5	Flotat 1	3,71	3,09	4,39	0,47	28,52	24,10
5	Flotat2	4,76	3,60	4,40	0,49	25,97	6,89
7,5	Flotat3	8,88	2,98	4,41	0,39	17,30	32,01
10	Flotat4	10,82	3,21	3,46	0,39	14,44	9,95
12,5	Flotat5	16,09	1,93	1,85	0,19	9,02	23,91
15	Flotat 6	15,88	1,63	1,44	0,13	7,39	5,33

A 5 Baryt-Flotation

Tabelle A 21: Rohdaten zur Untersuchung des pH-Wert-Einflusses bei der Baryt-Flotation mit 600 g/t Lupromin FP E, 200 g/t Pionera F-250, 1000 g/t Natronwasserglas, 12,5 g/t Flotanol C07, Kalkmilch/HCl

pH-Wert	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
		%	%	%	%	%	g
pH 6	Flotat	39,09	0,56	0,49	0,04	3,14	95,98
	Berge	4,90	1,35	1,46	0,11	10,83	199,95
pH 7	Flotat	40,89	0,48	0,43	0,03	2,73	84,93
	Berge	5,60	1,34	1,36	0,11	10,48	213,25
pH 8	Flotat	43,24	0,43	0,37	0,03	2,56	81,89
	Berge	5,66	1,32	1,36	0,11	10,82	212,87
pH 9	Flotat	42,01	0,50	0,47	0,04	3,11	85,08
	Berge	5,54	1,31	1,37	0,10	10,92	213,23
pH 10	Flotat	43,31	0,45	0,40	0,03	2,81	78,15
	Berge	6,43	1,24	1,29	0,10	10,90	216,89
pH 11	Flotat	40,25	0,55	0,50	0,04	3,40	88,88
	Berge	5,58	1,34	1,51	0,12	10,57	205,38

Tabelle A 22: Rohdaten zur Untersuchung des Einflusses des Sammlereinsatzes bei der Baryt-Flotation mit 200 g/t Pionera F-250, 1000 g/t Natronwasserglas, 12,5 g/t Flotanol C07 und pH 10 (Kalkmilch/HCl)

Dosierung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
g/t		%	%	%	%	%	g
200	Flotat	44,17	0,39	0,33	0,02	2,00	68,51
	Berge	9,01	1,25	1,30	0,10	10,75	231,50
400	Flotat	42,30	0,52	0,47	0,04	3,01	88,63
	Berge	5,92	1,27	1,26	0,10	11,08	208,64
500	Flotat	39,91	0,53	0,46	0,03	3,01	80,42
	Berge	5,63	1,34	1,38	0,11	10,66	195,50
600	Flotat	42,65	0,47	0,42	0,03	2,88	94,97
	Berge	4,68	1,29	1,35	0,10	11,11	210,98
750	Flotat	44,60	0,40	0,37	0,03	2,27	84,59
	Berge	5,92	1,27	1,29	0,10	11,24	216,57
1000	Flotat	42,88	0,45	0,40	0,03	2,74	90,81
	Berge	5,22	1,24	1,27	0,10	11,16	210,53

Tabelle A 23: Rohdaten zur Untersuchung des Einflusses von Natronwasserglas bei der Baryt-Flotation mit 600 g/t Lupromin FP E, 200 g/t Pionera F-250, 1000 g/t Natronwasserglas, 7,5 g/t Flotanol C07 und pH 9 (Kalkmilch/HCl)

Dosierung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Ca	Si	Masse
g/t		%	%	%	%	%	%	%	g
0	Flotat	38,48	0,60	0,57	0,05	3,82	2,42	1,49	95,01
	Berge	5,80	1,36	1,40	0,13	10,55	5,00	14,76	203,87
333	Flotat	40,44	0,55	0,50	0,04	3,20	2,08	3,98	95,60
	Berge	5,62	1,36	1,41	0,11	10,53	5,13	13,52	206,67
666	Flotat	43,98	0,44	0,39	0,03	2,51	1,04	3,12	82,50
	Berge	6,16	1,33	1,40	0,10	10,39	5,37	13,35	216,75
1000	Flotat	44,63	0,39	0,35	0,03	2,36	0,98	2,37	79,30
	Berge	6,61	1,27	1,31	0,10	10,69	5,25	13,27	223,25
1333	Flotat	44,87	0,33	0,30	0,02	2,19	0,88	5,02	52,01
	Berge	11,22	1,13	1,14	0,09	10,41	4,92	11,81	244,67
2000	Flotat	44,71	0,43	0,41	0,03	2,78	0,89	5,46	64,11
	Berge	9,30	1,13	1,12	0,09	10,57	5,13	12,05	232,42

Tabelle A 24: Rohdaten zur Untersuchung des Einflusses von BaCl₂ in der Baryt-Flotation bei 600 g/t Lupromin FP E, 200 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas, 7,5 g/t Flotanol C07 und pH 9 (Kalkmilch/HCl)

Dosierung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
g/t		%	%	%	%	%	g
0	Flotat	40,75	0,50	0,45	0,03	3,05	87,13
	Berge	6,08	1,33	1,43	0,11	10,38	205,89
250	Flotat	42,81	0,46	0,43	0,03	2,74	85,07
	Berge	6,34	1,34	1,42	0,12	10,32	209,44
500	Flotat	42,10	0,49	0,45	0,03	2,97	92,00
	Berge	5,17	1,37	1,53	0,12	10,59	206,34
750	Flotat	42,02	0,46	0,41	0,03	2,68	91,54
	Berge	5,04	1,35	1,41	0,11	10,43	209,25

Tabelle A 25: Rohdaten zur Untersuchung des Einflusses des Schäumereinsatzes in der Baryt-Flotation bei 600 g/t Lupromin FP E, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas und pH 9 (Kalkmilch/HCl)

Dosierung	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
g/t		%	%	%	%	%	g
0	Flotat	43,31	0,37	0,33	0,02	2,04	78,29
	Berge	6,26	1,39	1,42	0,11	10,65	220,58
7,5	Flotat	43,07	0,52	0,46	0,04	3,55	64,68
	Berge	4,74	1,38	1,61	0,14	15,61	229,53
10	Flotat	42,85	0,52	0,50	0,05	3,67	67,61
	Berge	4,70	1,45	1,78	0,17	14,90	228,05
12,5	Flotat	41,12	0,59	0,58	0,06	4,17	72,19
	Berge	4,19	1,41	1,70	0,14	13,89	222,29
20	Flotat	40,02	0,55	0,49	0,04	3,48	80,25
	Berge	5,29	1,33	1,41	0,11	10,53	205,25
30	Flotat	36,89	0,62	0,56	0,05	4,02	106,07
	Berge	5,13	1,27	1,39	0,10	10,63	193,90

Tabelle A 26: Rohdaten zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Baryt-Flotation. Ba-Gehalt, -Anreicherung und - Ausbringen sowie Fe-Ausbringen bei 600 g/t Lupromin FP E, 10 g/t Flotanol C07, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas und pH 9 (Kalkmilch/HCl)

Zeit	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
min		%	%	%	%	%	g
1	Flotat	45,00	0,46	0,49	0,04	3,24	45,33
2	Flotat	39,64	0,64	0,60	0,06	4,33	14,74
3	Flotat	39,29	0,81	0,73	0,08	5,20	7,32
4	Flotat	36,42	0,95	0,82	0,12	6,01	4,42
5	Flotat	33,08	1,09	0,97	0,13	6,95	3,58
6	Flotat	30,48	1,25	1,06	0,16	8,16	3,62
Berge	Berge	3,46	1,45	1,84	0,15	15,11	216,37

Tabelle A 27: Rohdaten Cleaner-Flotation bei 600 g/t Lupromin FP E, 5 g/t Flotanol C07, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas und pH 9 (Kalkmilch/HCl) im Rougher und 666 g/t Natronwasserglas im 1. Cleaner

Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
	%	%	%	%	%	g
Flotat Cleaner 3	49,73	0,27	0,25	0,01	1,30	123,82
Berge Cleaner 3	36,43	0,93	0,87	0,12	7,59	9,62
Berge Cleaner 2	37,13	0,84	0,81	0,10	6,28	31,35
Berge Cleaner 1	32,37	0,91	1,01	0,11	8,59	46,70
Berge Rougher 1	7,60	1,41	1,72	0,16	13,98	496,49
Berge Rougher 2	6,02	1,40	1,79	0,16	14,08	486,34

A 6 Verschaltete Flotation/Scale-Up sowie Gesamtprozess

Tabelle A 28: Rohdaten der pneumatischen Baryt-Flotation in Abhängigkeit der Zeit bei pH 9, 300 g/t Lupromin FP E, 5 g/t Lupromin FP E, 100 g/t Pionera F-250 und 666 g/t Natronwasserglas

Zeit	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn	Masse
		%	%	%	%	%	%	g
Erste Flotation								
20	Aufgabe	12,54	1,17	1,20	0,12	10,28	1,04	75,16
	Flotation	42,90	0,37	0,32	0,03	2,42	0,33	178,66
	Berge	12,19	1,16	1,19	0,11	10,13	0,99	115,66
Zweite Flotation								
20	Aufgabe	12,57	1,15	1,16	0,11	10,08	0,99	89,89
	Flotation	46,78	0,26	0,24	0,01	1,68	0,25	374,63
	Berge	11,46	1,17	1,20	0,11	10,32	1,01	141,70
40	Aufgabe	12,22	1,22	1,23	0,12	10,46	1,05	94,10
	Flotation	47,27	0,27	0,24	0,01	1,79	0,29	435,73
	Berge	11,09	1,19	1,20	0,12	10,49	1,06	148,36
60	Aufgabe	11,51	1,20	1,24	0,11	10,74	1,04	96,53
	Flotation	44,82	0,36	0,31	0,02	2,41	0,31	398,32
	Berge	9,85	1,19	1,22	0,11	10,60	1,04	102,14
80	Aufgabe	10,85	1,21	1,21	0,12	10,61	1,03	60,43
	Flotation	45,61	0,33	0,28	0,02	2,03	0,29	426,74
	Berge	10,12	1,22	1,25	0,12	10,68	1,09	59,89

Tabelle A 29: Rohdaten einer direkten Baryt-Flotation im Scale-Up zur Überprüfung der Übertragbarkeit im Vergleich mit einer Laborflotation mit 600 g/t Lupromin FP E, pH 9, 10 g/t Flotanol und 666 g/t Natronwasserglas

Bezeichnung	Ba	Zn	Fe	Cu	Pb	Masse
	%	%	%	%	%	g
Scale-Up 5 Min	40,67	0,63	7,13	0,12	0,91	639,39
Scale-Up 10 Min	29,82	1,15	10,91	0,21	1,51	149,90
Scale-Up Berge	4,61	1,58	12,90	0,13	1,52	3136,32
Laborflotation	42,85	0,52	3,67	0,05	0,50	67,61
Laborflotation Berge	4,70	1,45	14,90	0,17	1,78	228,05

Tabelle A 30: Rohdaten des Vergleichs von Aerophine 3418 A und Hostaflot LIP im Scale-Up. 300 + 2*150 g/t Aerophine, 50 + 2* 25 g/t Flotanol C07, pH 7, 300 g/t CuSO₄. 3*300 g/t LIP, 3* 50 g/t Flotanol C07, 300 g/t CuSO₄, pH 7. Dosierung bei 0, 10, 20 Minuten

Zeit	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
Min	%	%	%	%	%	kg
Aerophine 3418A						
5	1,78	3,60	5,83	0,56	27,32	0,24
10	0,81	4,92	6,52	0,69	26,97	0,22
20	3,28	3,68	3,86	0,56	25,69	0,43
30	9,19	2,80	3,08	0,34	13,93	1,19
45	10,96	1,47	1,46	0,11	7,75	1,27
Berge	17,18	0,46	0,39	0,02	4,62	1,17
Hostaflot LIP						
5	3,55	3,13	4,69	0,50	26,73	0,41
10	2,47	5,43	5,62	0,75	25,10	0,49
15	2,65	6,14	5,24	0,77	22,70	0,53
20	12,15	2,02	1,78	0,21	9,70	1,15
25	12,96	2,04	1,79	0,21	9,65	1,16
35	14,01	1,03	0,87	0,08	6,32	1,21
45	10,96	1,47	1,46	0,11	7,75	1,27
Berge	18,34	0,45	0,40	0,02	4,80	1,19

Tabelle A 31: Rohdaten der verketteten Flotation durch Sulfid- und Baryt-Rougher-Flotation mit Aerophine 3418 A im Scale-Up. 300 + 2*150 g/t Aerophine, 50 + 2* 25 g/t Flotanol C07, pH 7, 300 g/t CuSO₄. 666 g/t Natronwasserglas, 600 g/t Lupromin FP E, 10 g/t Flotanol C07.300 g/l Feststoff

	Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn	Ca	K	Al	Si	S	Masse
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	g
Suldid	Flotat	3,60	3,74	4,61	0,55	25,10	0,53	1,85	0,49	0,80	1,73	5,87	2643,08
	Berge	17,49	0,53	0,47	0,02	5,27	1,20	3,60	1,23	1,03	2,86	0,72	5756,92
Baryt	Flotat	44,47	0,46	0,38	0,03	2,61	0,42	1,01	0,14	1,21	0,99	1,38	670,35
	Berge	9,04	0,52	0,48	0,02	5,72	1,32	4,44	1,57	0,87	3,17	0,62	2874,70

Tabelle A 32: Rohdaten der Übersicht über verschiedene Sulfid-Rougher-Versuche im Scale-Up bei pH 7 und 300 g/l Feststoff, 300 g/t CuSO₄, 300 + 150 g/t Aerophine 3418 A, 37,5 + 25 g/t C07 (Standardversuch) sowie nachdosiertem CuSO₄ (150 g/t), mehr Luft, mehr Luft sowie weniger Sammler und Natronwasserglas

Bezeichnung	Fraktion	Cu	Zn	Fe	Pb	Si	Ca	Ba	Masse
		%	%	%	%	%	%	%	%
Standardversuch	1. Flotat	0,50	2,97	27,03	3,85	4,66	1,52	5,86	25
	2. Flotat	0,22	2,96	10,35	2,05	8,74	3,52	15,78	13
	Berge	0,03	0,45	4,78	0,49	8,11	3,99	21,39	62
CuSO ₄ nachdosieren	1. Flotat	0,48	3,75	27,93	3,75	4,63	1,55	5,15	23
	2. Flotat	0,48	3,04	15,91	3,25	9,93	2,98	11,75	9
	Berge	0,05	0,46	5,44	0,62	11,89	4,02	20,29	68
+ 50 % Luft	1. Flotat	0,45	3,64	24,04	3,46	6,87	1,95	7,27	26
	2. Flotat	0,21	1,40	13,07	1,99	7,84	3,37	14,90	16
	Berge	0,03	0,36	4,84	0,52	8,56	3,93	21,22	58
+ 50 % Luft, - 33 % Sammler	1. Flotat	0,50	3,70	23,83	3,68	6,13	1,90	7,66	23
	2. Flotat	0,23	1,82	15,96	2,17	11,27	3,23	14,53	16
	Berge	0,04	0,42	5,31	0,54	8,92	3,86	20,77	61
+ 250 g/t Natronwasserglas	1. Flotat	0,56	3,82	28,83	4,15	5,08	1,41	4,02	21
	2. Flotat	0,33	2,89	16,19	2,82	12,79	3,14	14,02	13
	Berge	0,03	0,45	5,06	0,54	8,23	3,91	20,40	66

Tabelle A 33: Rohdaten der Übersicht über verschiedene Baryt-Rougher-Versuche nach der Sulfid-Flotation im Scale-Up mit 666 g/t Natronwasserglas, 600 g/t Lupromin FP E, 10 g/t C07 bei pH 10 (Standardversuch) sowie mit weniger und mehr Sammler, weniger Luft und niedrigerem pH-Wert

Bezeichnung	Cu	Zn	Fe	Pb	Si	Ca	Ba	Masse
	%	%	%	%	%	%	%	%
Standardversuch	0,04	0,36	3,25	0,49	4,55	2,32	35,88	49
	0,03	0,45	6,22	0,56	11,15	6,01	4,13	51
- 33 % Sammler	0,04	0,29	2,53	0,42	2,63	1,83	40,99	42
	0,03	0,51	6,24	0,60	7,98	5,61	4,35	58
+ 33 % Sammler	0,03	0,28	2,09	0,39	2,56	1,63	44,03	37
	0,03	0,51	6,26	0,62	10,04	5,72	4,95	63
- 50 % Luft	0,04	0,31	2,66	0,40	3,89	2,03	40,81	41
	0,03	0,51	6,04	0,62	9,33	5,71	6,27	59
pH 9	0,03	0,33	2,68	0,42	3,95	1,94	39,78	42
	0,03	0,51	6,22	0,62	10,49	5,83	5,26	58

Tabelle A 34: Rohdaten der verschiedenen Sulfid-Scavenger-Versuche. Versuchsbeschreibungen in der Tabelle

Bezeichnung	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
	%	%	%	%	%	g
Sulfid Scavenger KAX, 2*200 g/t KAX, 200 g/t CuSO ₄ , 2*30 g/t Flotanol C07, pH 10, 300 g/l Feststoff						
Flotat 5 min	13,28	1,00	1,20	0,10	6,45	6,06
Flotat 10min	14,5	0,84	0,95	0,07	5,92	9,78
Berge	18,24	0,46	0,63	0,02	4,65	296,6
Sulfid Scavenger Aerophine, 2*75 g/t Aerophine 3418 A, 200 g/t CuSO ₄ , 2*20 g/t Flotanol C07, pH 7, 300 g/l Feststoff						
Flotat 5 min	13,84	1,69	1,56	0,22	7,59	6,80
Flotat 10 min	11,37	1,39	1,30	0,17	7,31	5,44
Berge	17,95	0,43	0,58	0,02	4,58	299,17
Sulfid Scavenger Aerophine, 2*75 g/t Aerophine 3418 A, 200 g/t CuSO ₄ , 2*20 g/t Flotanol C07, pH 7, 300 g/l Feststoff, 500 g/t Na ₂ S						
Flotat 5 min	13,76	1,58	1,26	0,16	7,22	9,39
Flotat 10 min	12,94	1,38	1,13	0,14	6,63	6,86
Berge	17,68	0,40	0,66	0,02	4,48	288,50
Sulfid Scavenger Aerophine, 2*75 g/t Aerophine 3418 A, 200 g/t CuSO ₄ , 2*20 g/t Flotanol C07, pH 7, 300 g/l Feststoff						
Flotat 10 min	23,02	0,85	0,67	0,07	5,99	101,79
Berge	21,58	0,43	0,36	0,03	4,45	375,33
Sulfid Scavenger Aerophine, 2*75 g/t Aerophine 3418 A, 200 g/t CuSO ₄ , 2*20 g/t Flotanol C07, pH 7, 500 g/l Feststoff, 500 g/t Na ₂ S						
Flotat 10 min	25,53	1,22	0,82	0,07	7,78	90,28
Berge	20,91	0,33	0,33	0,03	3,99	388,60

Tabelle A 35: Rohdaten der Sulfid-Cleaner-Flotation im zeitlichen Verlauf. Versuchsbeschreibungen in der Tabelle

Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Pb	Si	Ca	Masse
	%	%	%	%	%	%	%	g
0 - 10 min ohne Sammler/Schäumer, 10-15 min mit 20 g/t C07; 15-20 min mit 20 g/t C07, 75 g/t Aerophine. 300 g/l Feststoff, pH 7								
5	0,00	4,23	4,78	0,61	30,30	0,91	0,67	45,65
10	0,00	5,45	5,24	0,76	29,21	0,94	0,84	20,04
15	0,26	5,34	4,89	0,81	28,04	1,08	0,91	20,20
20	1,07	5,57	4,85	0,80	26,81	1,07	1,24	7,31
25	2,03	3,78	3,97	0,60	27,35	1,21	1,56	11,12
30	6,08	3,21	4,13	0,50	20,96	1,75	2,40	7,50
Berge	12,44	1,83	1,85	0,24	11,06	2,08	3,17	38,80
0 - 10 min ohne Sammler/Schäumer, 10-15 min mit 20 g/t C07; 15-20 min mit 20 g/t C07, 75 g/t Aerophine. 200 g/l Feststoff, pH 7								
10	0,00	4,95	5,23	0,70	29,12	-	-	53,21
20	0,10	4,78	4,65	0,71	28,92	-	-	44,01
Berge	6,71	2,42	2,97	0,46	22,95	-	-	113,19

Tabelle A 36: Rohdaten des Baryt-Roughers nach der Sulfid-Flotation im Labortest. Versuchsbeschreibungen in der Tabelle

Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Masse
	%	%	%	%	%	g
Wasserwechsel, pH 9, 600 g/t Lupromin FP E, 666 g/t Natronwasserglas, 10 g/t Flotanol, 300 g/l Feststoff						
Flotat	41,19	0,57	0,48	0,05	3,65	37,14
Berge	3,54	0,79	0,66	0,04	7,74	124,12
Wasserwechsel, pH 9, 600 g/t Lupromin FP E, 1000 g/t BaCl ₂ , 666 g/t Natronwasserglas, 10 g/t Flotanol, 300 g/l Feststoff						
Flotat	36,27	0,79	0,67	0,08	5,30	36,96
Berge	7,20	0,76	0,65	0,04	7,19	137,83
Wasserwechsel, pH 9, 600 g/t Lupromin FP E, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas, 10 g/t Flotanol, 300 g/l Feststoff						
Flotat	42,73	0,57	0,42	0,04	3,15	34,45
Berge	3,55	0,77	0,66	0,04	8,21	133,26
pH 9, 300 g/t Lupromin FP E*2, 100 g/t Pionera F-250, 666 g/t Natronwasserglas, 10 g/t Flotanol, danach 5 g/t Flotanol, 300 g/l Feststoff						
Flotat 1	41,53	0,63	0,52	0,05	3,86	35,05
Flotat 2	27,82	1,35	1,04	0,12	6,81	8,66
Berge	4,39	0,70	0,60	0,03	8,00	132,55
pH 9, 500 g/t Lupromin FP E, 666 g/t Natronwasserglas, 10 g/t Flotanol, 300 g/l Feststoff						
Flotat	41,57	0,63	0,49	0,05	4,03	36,48
Berge	3,86	0,79	0,69	0,05	7,49	129,21
pH 9, 600 g/t Lupromin FP E, 666 g/t Natronwasserglas, 10 g/t Flotanol, 300 g/l Feststoff						
Flotat 1 (0-2,5 Min)	37,47	0,38	0,47	0,01	2,46	94,02
Flotat 1 (2,5-5 Min)	36,50	0,51	0,63	0,03	3,03	19,76
Berge	2,98	0,52	0,62	0,01	5,81	190,34

Tabelle A 37: Rohdaten erste Baryt-Cleaner-Flotation. Versuchsbeschreibungen in der Tabelle

Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn	Ca	K	Al	Si	Masse
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	g
300 g/l Feststoff, 5 g/t Flotanol C07											
1 Min	45,12	0,35	0,28	0,03	1,32	0,28	0,57	0,03	0,77	0,59	172,18
2 Min	43,81	0,51	0,38	0,05	1,89	0,40	0,83	0,08	0,58	0,68	46,28
5 Min	44,84	0,49	0,38	0,04	1,77	0,35	0,76	0,06	0,78	0,67	57,42
Berge	16,12	1,15	0,89	0,08	6,83	1,45	3,82	1,13	0,87	2,51	25,57
150 g/l Feststoff											
1 Min	45,96	0,38	0,31	0,03	1,62	0,35	0,70	0,06	1,01	0,74	103,23
2 Min	41,70	0,50	0,38	0,04	2,19	0,41	0,97	0,19	1,04	0,92	35,85
5 Min	31,03	0,96	0,78	0,08	4,49	1,13	2,64	0,55	1,07	1,80	10,64
Berge	20,36	1,14	1,11	0,09	5,62	1,35	3,81	0,70	0,82	2,08	2,30
150 g/l Feststoff, Wasserwechsel											
1 Min	47,80	0,32	0,26	0,02	1,36	0,26	0,60	0,04	0,74	0,64	73,81
2 Min	44,91	0,44	0,33	0,03	1,93	0,34	0,70	0,10	0,75	0,82	25,23
5 Min	44,12	0,54	0,39	0,04	2,49	0,48	1,02	0,20	1,35	1,03	28,90
Berge	21,91	1,26	1,36	0,11	6,08	1,34	3,70	0,67	1,50	2,37	3,11

Tabelle A 38: Versuchsdaten zur Erhöhung der Reinheit in der Baryt-Cleaner-Flotation. Versuchsbeschreibungen in der Tabelle

Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Ca	Si	Masse
	%	%	%	%	%	%	%	g
10 g/l Flotanol, pH 11, 150 g/l Feststoff, 5 min flotieren								
Flotat	45,43	0,45	0,38	0,03	1,69	0,69	0,67	127,89
Berge	20,51	1,24	1,19	0,10	6,10	3,86	2,12	23,78
10 g/l Flotanol, pH 11, 150 g/l Feststoff, 5 min flotieren, 10 min Stabmühle								
Flotat	45,90	0,43	0,37	0,03	1,32	0,55	0,70	96,81
Berge	32,35	0,84	0,75	0,07	4,83	2,36	1,47	47,07
10 g/l Flotanol, pH 11, 150 g/l Feststoff, 5 min flotieren, 200 g/t Gelbdextrin								
Flotat	45,70	0,44	0,38	0,04	1,74	0,69	0,78	130,46
Berge	19,46	1,31	1,37	0,10	6,76	4,06	2,37	20,20
10 g/l Flotanol, pH 11, 150 g/l Feststoff, 100 g/t Pionera F-200								
Flotat	45,40	0,46	0,38	0,03	1,64	0,70	0,70	131,32
Berge	20,65	1,30	1,28	0,10	6,37	3,93	2,16	20,83

Tabelle A 39: Rohdaten Baryt-Scavenger. Versuchsbeschreibungen in der Tabelle

Fraktion	Ba	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn	Ca	K	Al	Si	Masse
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	g
pH 9, 300 g/l Feststoff 2*200 g/t Lupromin FP E, 2 *5 g/t Flotanol C07											
5 Min	38,07	0,45	0,35	0,02	2,54	0,56	1,32	0,40	0,92	1,24	26,99
10 Min	29,88	0,57	0,49	0,03	3,63	0,87	2,06	0,66	1,30	1,76	14,35
Berge	3,79	0,54	0,52	0,02	6,43	1,42	5,61	1,97	1,03	4,42	255,11
pH 9, 450 g/l Feststoff 2*200 g/t Lupromin FP E, 2 *5 g/t Flotanol C07											
5 Min	30,66	0,49	0,39	0,03	3,53	0,79	1,89	0,66	1,16	1,67	22,78
10 Min	21,04	0,57	0,49	0,03	4,89	1,08	2,87	1,02	1,15	2,05	42,98
Berge	3,52	0,52	0,51	0,02	6,18	1,44	5,48	1,91	1,04	3,99	352,64

Tabelle A 40: Detaillierte Analyse des Gesamtflotationssystems I

	Fraktion	BaSO ₄	Cu	Zn	Pb	Fe	Si	Al	Ca	K	Mg	Mn
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Sulfid-Cleaner	Flotat	2,46	0,76	5,24	5,29	36,4 0	0,99	0,53	0,47	0,69	0,24	0,19
	Berge	19,35	0,31	2,28	2,14	13,4 1	8,98	4,06	3,39	2,07	1,52	1,10
Baryt-Cleaner	Flotat	95,49	0,04	0,25	0,42	1,27	0,90	0,53	0,69	0,68	0,28	0,20
	Berge	27,15	0,08	0,85	1,17	5,81	10,4 8	4,75	4,88	2,34	1,94	1,46
Baryt-Scavenger	Flotat	46,79	0,03	0,33	0,48	3,59	8,87	4,09	3,18	1,98	1,42	0,91
	Berge	8,10	0,02	0,35	0,45	5,30	17,1 5	6,49	5,86	3,02	2,48	1,50
Ausgangsmaterial		23,07	0,21	1,60	1,68	12,1 9	9,87	3,95	3,51	2,01	1,51	0,95

Tabelle A 41: Detaillierte Analyse des Gesamtflotationssystems II

	Fraktion	Masse	Sb	As	Cd	Ag	Co	Au	Ga	In	Tl
		%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Sulfid-Cleaner	Flotat	21,79	526	1998	118	116	533	<1	5	12	173
	Berge	9,67	336	1173	44	44	301	<1	27	9	90
Baryt-Cleaner	Flotat	11,86	35	74	6	7	22	<1	4	1	7
	Berge	1,10	143	186	16	18	60	<1	30	5	22
Baryt-Scavenger	Flotat	11,73	85	70	7	6	22	<1	27	3	13
	Berge	43,85	81	59	7	6	21	<1	39	4	15
Ausgangsmaterial			199	594	35	34	160	<1	25	6	56

Tabelle A 42: Übersicht über das stufenweise Ausbringen in der Flotation basierend auf Labor- und Technikumsversuchen für die Gesamtübersicht und Kreislaufberechnung

Bezeichnung	Fraktion	Masse	BaSO ₄	Cu	Zn	Pb	Fe	Si	Al	Ca	K	Mg	Mn	Sb	Ag	Co	Ga	In	Tl
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Sulfid-Rougher	Flotat	31,47	10,43	91,49	85,35	81,16	75,72	10,98	12,89	12,29	17,41	13,14	15,56	74,15	86,86	90,70	15,20	62,69	83,41
	Berge	68,53	89,57	8,51	14,65	18,84	24,28	89,02	87,11	87,71	82,59	86,86	84,44	25,85	13,14	9,30	84,80	37,31	16,59
Sulfid-Cleaner	Flotat	69,26	22,26	84,78	83,80	84,75	85,95	19,84	22,86	23,92	42,80	25,96	28,12	77,91	85,54	79,97	29,84	75,92	81,29
	Berge	30,74	77,74	15,22	16,20	15,25	14,05	80,16	77,14	76,08	57,20	74,04	71,88	22,09	14,46	20,03	70,16	24,08	18,71
Baryt-Rougher	Flotat	18,91	56,25	28,86	16,86	19,94	7,26	2,53	3,35	4,39	6,40	4,18	4,90	11,25	23,49	21,68	3,72	8,01	11,10
	Berge	81,09	43,75	71,14	83,14	80,06	92,74	97,47	96,65	95,61	93,60	95,82	95,10	88,75	76,51	78,32	96,28	91,99	88,90
Baryt-Cleaner	Flotat	91,52	97,43	83,02	76,24	79,66	70,27	48,19	54,63	60,33	75,82	61,04	59,19	72,70	81,25	79,68	57,80	67,09	76,39
	Berge	8,48	2,57	16,98	23,76	20,34	29,73	51,81	45,37	39,67	24,18	38,96	40,81	27,30	18,75	20,32	42,20	32,91	23,61
Baryt-Scavenger	Flotat	21,11	60,71	25,13	20,03	22,17	15,35	12,15	14,42	12,67	14,92	13,32	13,95	21,81	20,77	21,83	15,47	19,96	18,20
	Berge	78,89	39,29	74,87	79,97	77,83	84,65	87,85	85,58	87,33	85,08	86,68	86,05	78,19	79,23	78,17	84,53	80,04	81,80

Tabelle A 43: Übersicht über das gesamte Ausbringen in der Flotation basierend auf Labor- und Technikumsversuchen für die Gesamtübersicht und Kreislaufberechnung

Bezeichnung	Fraktion	Masse	BaSO ₄	Cu	Zn	Pb	Fe	Si	Al	Ca	K	Mg	Mn	Sb	Ag	Co	Ga	In	Tl
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Sulfid-Rougher	Flotat	31,47	10,43	91,49	85,35	81,16	75,72	10,98	12,89	12,29	17,41	13,14	15,56	74,15	92,45	90,70	15,20	62,69	83,41
	Berge	68,53	89,57	8,51	14,65	18,84	24,28	89,02	87,11	87,71	82,59	86,86	84,44	25,85	7,55	9,30	84,80	37,31	16,59
Sulfid-Cleaner	Flotat	21,79	2,32	77,56	71,53	68,78	65,08	2,18	2,95	2,94	7,45	3,41	4,38	57,77	73,34	72,54	4,53	47,59	67,80
	Berge	9,67	8,11	13,93	13,83	12,37	10,64	8,80	9,94	9,35	9,96	9,73	11,19	16,38	19,11	18,16	10,66	15,09	15,61
Baryt-Rougher	Flotat	12,96	50,38	2,46	2,47	3,76	1,76	2,25	2,92	3,85	5,28	3,63	4,13	2,91	1,83	2,02	3,15	2,99	1,84
	Berge	55,58	39,19	6,05	12,18	15,09	22,52	86,76	84,19	83,86	77,31	83,23	80,30	22,94	5,72	7,28	81,65	34,32	14,75
Baryt-Cleaner	Flotat	11,86	49,09	2,04	1,88	2,99	1,24	1,09	1,59	2,32	4,00	2,22	2,45	2,11	1,49	1,61	1,82	2,01	1,41
	Berge	1,10	1,29	0,42	0,59	0,76	0,52	1,17	1,32	1,53	1,28	1,41	1,69	0,79	0,58	0,41	1,33	0,98	0,43
Baryt-Scavenger	Flotat	11,73	23,79	1,52	2,44	3,34	3,46	10,54	12,14	10,63	11,54	11,09	11,20	5,00	2,09	1,59	12,64	6,85	2,68
	Berge	43,85	15,40	4,53	9,74	11,74	19,06	76,22	72,05	73,23	65,77	72,14	69,10	17,94	7,96	5,69	69,02	27,47	12,07

Tabelle A 44: Übersicht über die Verteilungskoeffizienten in dem Gesamtverfahren (I)

Grunddaten					Verteilung in %																
#	Prozess	In	Produkt	Basis	Ba SO ₄	Cu	Zn	Pb	Fe	Si	Al	Ca	Mn	Sb	Ag	Co	Ga	In	Tl	As	Cd
1	Flotationskreislauf	0	Sulfid-Konz	A	3	90	83	78	73	2	3	3	5	69	85	89	5	56	80	91	84
2		0	Baryt-Konz		74	3	3	4	2	1	2	3	3	3	4	3	2	3	2	2	3
3		0	Berge		23	7	14	17	26	96	95	94	92	28	11	9	92	41	18	7	13
4	Baryt erhitzen	2	Baryt-Produkt	D	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
5	PGV-Einstellung	4	Bohrspat		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

A: approximiert, D: Daten, L: Literaturwerte/Spannungsreihe, S: Schätzungen

Tabelle A 45: Übersicht über die Verteilungskoeffizienten in dem Gesamtverfahren (I)

Grunddaten					Verteilung in %																
#	Prozess	In	Produkt	Basis	BaS O ₄	Cu	Zn	Pb	Fe	Si	Al	Ca	Mn	Sb	Ag	Co	Ga	In	Tl	As	Cd
6	Ammoniaklaugung	1	Lauge	D	1	82	87	2	3	4	9	5	2	0	3	13	47	46	48	30	75
7			Rückstand		99	18	13	98	97	96	91	95	98	100	97	87	53	54	52	70	25
8	Zementation/Sulfid-Trennung	6	Kupfer	L	0	100	0	100	100	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100
9			Lauge		100	0	100	0	0	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
10	Destillation und Fällung Zn	9	Zink-Carb. /-Oxid	S	100	100	100	100	0	100	0	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100
11			Lauge		0	0	0	0	100	0	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
12	Laugung mit Citronensäure	7	Lauge	D	0	14	7	84	10	2	3	34	20	18	2	19	2	9	10	21	39
13			Rückstand		100	86	93	16	90	98	97	66	80	82	98	81	98	91	90	79	61
14	Schwefelsäureproduktion	13	Gasphase	D	16	17	15	1	3	0	4	1	2	0	14	2	10	15	17	15	6
15			FexOy-Rückstand		84	83	85	99	97	100	96	99	98	100	86	98	90	85	83	85	94
16	Fällung PbSO ₄	12	PbSO ₄	S	100	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17			Citronensäure-Lauge		0	100	100	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

A: approximiert, D: Daten, L: Literaturwerte/Spannungsreihe, S: Schätzungen

Tabelle A 46: Übersicht über die Verteilungskoeffizienten in dem Gesamtverfahren (III)

Grunddaten					Verteilung in %																	
#	Prozess	Input	Produkt	Ba- sis	Ba- SO ₄	Cu	Zn	Pb	Fe	Si	Al	Ca	Mn	Sb	Ag	Co	Ga	In	Tl	As	Cd	
18	Schwefelsäure- produktion	1	Gasphase	D	16	17	15	1	3	0	4	1	2	0	14	2	10	15	17	15	6	
19			Feststoff		84	83	85	99	97	100	96	99	98	100	86	98	90	85	83	85	94	
20	Schwefelsaure Laugung	19	Lauge	D	0	85	91	0	22	1	31	45	73	13	8	72	46	45	75	70	84	
21			Rückstand		100	15	9	100	78	99	69	55	27	87	92	28	54	55	25	30	16	
22	Jarosit-Fällung	20	Lauge	L	0	95	95	50	0	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	
23			Rückstand		100	5	5	50	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
24	Laugung mit Citronensäure	21+2 3	Lauge	D	0	8	4	29	2	26	26	4	6	8	8	8	30	8	8	8	8	
25			Rückstand		100	92	96	71	98	74	74	96	94	92	92	92	40	92	92	92	92	
26	Fällung PbSO ₄	24	PbSO ₄	S	100	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
27			Lauge	S	0	100	100	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
28	Gestufte Fällung mit Zink I	22	Kupfer, edle Metalle	L	0	100	0	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	0	100	0	0	
29			Lauge	L	100	0	100	100	100	100	100	100	100	0	0	100	100	100	0	100	100	
30	Gestufte Fällung mit Zink II	25	unedlere Met., edler als Zink	L	0	100	0	100	100	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	
31				L	100	0	100	0	0	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	
32	Elektrolyse	27	Zink	S	0	100	100	100	100	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	

A: approximiert, D: Daten, L: Literaturwerte/Spannungsreihe, S: Schätzungen

Tabelle A 47: Übersicht über das approximierte Ausbringen verschiedener Elemente in den vorgeschlagenen Verfahrensrouten. Angaben teilweise basierend auf Abschätzungen und Übertragungen

Prozessroute	Name der Fraktion	BaSO ₄	Cu	Zn	Pb	Fe	Si	Al	Ca	K	Mg	Mn	Sb	Ag	Co	Ga	In	Tl	As	Cd
Einheit	Ausbringen	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Berge	Berge	23	7	14	17	26	96	95	94	86	93	92	28	11	9	92	41	18	7	13
Baryt	Bohrspat	74	3	3	4	2	1	2	3	5	3	3	3	4	3	2	3	2	2	3
Laugung mit Ammoniak und Citronensäure	Zn-Fraktion	0	0	72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Cu-Fraktion	0	74	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	2	12	2	26	39	27	63
	Fe _x O _y -Rückstand	2	12	9	12	62	2	3	2	6	3	4	57	70	61	2	23	31	42	12
	Gasphase zur Schwefelsäureproduktion	0	2	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	11	1	0	4	7	8	1
	PbSO ₄ -Fraktion	0	0	0	65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	In Prozesslösungen (Ammoniak, Citronensäure)	0	2	1	0	7	0	0	1	2	0	1	12	2	15	0	3	4	14	8
Laugung mit Schwefelsäure und Citronensäure	Zn	0	0	61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Zementat: Cu + Edelmetalle	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	6	0	0	0	48	0	0
	Zementat: Unedlere Metalle	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	59	2	20	0	51	63
	Fe _x O _y -Rückstand	2	14	9	55	69	2	2	2	4	2	1	56	62	26	1	25	17	24	15
	Gasphase zur Schwefelsäureproduktion	0	15	13	1	2	0	0	0	0	0	0	0	12	2	0	8	14	14	5
	PbSO ₄ -Fraktion	0	0	0	23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	In Prozesslösungen (Elektrolyt, Citronensäure)	0	1	0	0	1	1	2	1	4	2	3	5	5	2	1	2	2	2	1

Literaturdaten bei Zementation, Destillation NH₃, Fällung PbSO₄ und Jarosit-Fällung, da entsprechende Stufen nicht gut nachgebildet werden konnten.

n.m.: Eine Angabe der Masse ist aufgrund der Auflösung nicht durchgehend möglich

A 7 Sulfid-Verwertung

Tabelle A 48: Analysedaten zur Ergebnisübersicht über die atmosphärische Laugung des Sulfid-Cleaner-Konzentrats mit HCl und H₂SO₄ bei verschiedenen Säurekonzentrationen, Feststoffeinsätzen und Ausgangsmaterialien. 48 h Laugung, 80 °C

Säure	Konzentration	FS	geglüht	Verdünnung	Masse Rückstnd.	Ba	Cu	Fe	Pb	Zn	Ag l	As	Cd	Co	Ga	In	Sb	Tl	Al	Ca
	mol/l	g/l		auf l	%	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
HCl	1	100	ja	1	68,99	0,5	121,5	1204,1	79,7	1093,6	40,3	12,9	0,1	0,2	0,7	4,0	102,5	268,9	112,1	26,8
		300	ja	1	78,06	0,5	246,9	1495,9	32,8	2246,7	101,1	26,9	0,2	0,4	0,6	11,3	202,0	775,8	305,4	49,4
		100	nein	1	75,83	0,5	110,6	781,8	622,1	932,6	2,6	1,8	0,2	0,3	2,9	0,4	80,1	331,5	113,4	2,7
		300	nein	1	84,13	0	336,1	1497,7	1024,0	3103,5	0,0	3,9	0,0	0,7	0,0	0,0	124,8	0,0	168,3	77,8
	3	100	ja	1	46,71	0,5	139,6	3284,1	699,2	1229,7	50,6	14,7	0,2	0,2	4,9	4,1	133,3	327,0	120,3	24,5
		300	ja	0,5	53,84	0,5	664,6	15372,6	836,1	5912,6	200,7	69,8	0,7	1,0	11,4	5,7	565,4	1095,0	557,3	4,0
		100	nein	1	74,70	1,719	111,4	1089,0	610,7	1025,4	5,8	3,3	0,2	0,2	7,5	0,7	106,0	401,2	121,3	8,0
		300	nein	1	80,00	0,5	324,1	2570,4	897,5	3201,4	14,0	5,6	0,6	0,8	15,1	1,5	283,0	1078,4	367,0	78,9
H ₂ SO ₄	1	100	ja	1	69,67	0,5	123,5	1160,5	3,0	1155,7	42,4	12,9	0,1	0,2	1,4	3,5	99,0	288,3	109,3	24,7
		300	ja	1	72,29	0,5	327,9	1160,5	3,3	3086,1	110,9	34,2	0,3	0,4	1,8	10,0	238,7	452,5	307,9	43,9
		100	nein	1	106,66	0,5	76,7	1008,9	3,9	1151,4	6,1	2,7	0,2	0,3	4,7	0,6	107,0	400,6	153,2	50,0
		300	nein	1	85,45	0,5	145,2	1958,1	2,9	2455,6	10,8	4,2	0,5	0,6	7,8	1,1	241,6	503,2	370,8	140,9
	3	100	ja	1	35,10	0,5	139,0	6156,3	3,3	1253,5	60,3	14,9	0,2	0,2	8,1	4,0	167,6	316,5	118,1	15,8
		300	ja	1	63,53	0,528	406,9	6435,8	3,0	3810,8	149,3	42,6	0,5	0,6	7,2	11,7	400,6	498,5	352,9	26,2
		100	nein	1	76,08	0,5	74,7	895,6	3,7	945,2	4,9	2,3	0,2	0,2	4,5	0,6	117,6	373,7	121,0	3,3
		300	nein	1	87,93	0,5	154,1	1943,4	3,7	2462,8	6,8	2,9	0,6	0,6	8,1	1,4	315,6	547,3	385,8	7,7

Tabelle A 49: Analysedaten zum zeitlichen Verlauf der atmosphärischen Laugung des Sulfid-Cleaner-Konzentrats mit HCl und H₂SO₄ bei 1 mol/l Säure, 100 g/l FS und 80 °C

Säure	Zeit	Cu	Fe	Zn	Co
	h	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
HCl	1	0,32	2821	770	3,15
	2	0,28	2958	744	3,00
	4	0,60	3037	699	2,80
	8	157	2711	901	2,48
	12	211	2719	1979	2,80
	25	655	3954	9833	5,35
	30	985	4214	9995	6,35
	35	949	4001	9135	7,09
	48	1114	2821	770	12,9
H₂SO₄	1	403	1073	3416	42,6
	2	423	1464	3587	44,6
	4	419	2122	3523	42,9
	8	389	2391	3256	39,0
	12	386	2590	3235	38,7
	25	428	4769	3606	42,6
	30	436	5858	3649	42,8
	35	376	6048	3164	37,5
	48	401	10608	3341	39,7

Tabelle A 50: Indium-Ausbringen im Ionenaustauscher-Screening bei 10 g/100 ml Harz in Abhängigkeit des pH-Werts

Basisparameter		Amberlite IRC 748		Purolite S950		Purolite S930 Plus	
Harz	pH-Start	pH- Ende	In	pH- Ende	In	pH- Ende	In
g			mg/l		mg/l		mg/l
1	0,5	0,6	9,4	0,5	7,0	0,5	9,3
1	1,0	1,0	10,7	0,9	9,0	0,9	10,9
1	2,0	1,8	9,4	1,8	10,2	1,8	9,2
10	0,5	0,5	9,9	0,5	0,4	0,5	10,3
10	1,0	0,8	8,2	0,8	0,4	0,8	8,8
10	2,0	1,4	3,2	1,3	0,6	1,3	4,4
10	3,0	1,6	2,3	1,4	0,5	1,5	3,2

Tabelle A 51: Werte Ionenaustauscherversuche mit Purolite D5041 und S957 in Abhängigkeit von dem Ionenaustauscher-harzeinsatz und dem Start-pH-Wert mit Ausgangslösung

Basisparameter		Purolite D5041		Purolite S957		Ausgangslösung	
Harz	pH-Start	pH- Ende	In	pH- Ende	In	pH- Ende	In
g/100 ml			mg/l		mg/l		mg/l
1	0,5	0,5	7,6	0,5	8,1	0,5	10,0
1	1,0	1,0	8,6	0,9	9,3	1,0	11,4
1	2,0	1,8	9,4	1,8	9,9	2,0	12,0
10	0,5	0,4	3,3	0,4	3,5	0,5	9,1
10	1,0	0,7	2,0	0,7	2,9	1,0	9,2
10	2,0	1,2	1,3	1,1	2,3	2,0	9,2
10	3,0	1,3	1,4	1,2	2,2	3,0	9,6

Tabelle A 52: Werte Ionenaustauscherversuche mit Purolite D5041 in Abhängigkeit von dem Ionenaustauscherharzeinsatz

Harz	pH-Wert	Al	Ca	Co	Fe	Ga	In	K	Mg	Mn	Zn	Cu
g/100 ml		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Ausgangslösung	2,0	1442	276	12,0	4874	9,5	10,3	1306	1194	948	6940	96
0,5	1,9	1416	290	12,1	4896	9,1	9,4	1450	1209	948	6977	96
1,0	1,7	1366	288	12,0	4873	8,4	8,0	1374	1207	949	6971	96
2,5	1,5	1251	286	12,0	4767	7,2	4,9	1314	1201	934	6899	96
5,0	1,3	1093	281	11,7	4613	6,1	3,1	1294	1180	920	6746	94
7,5	1,1	984	279	11,6	4488	5,5	2,3	1198	1157	900	6660	93
10,0	1,0	858	269	11,2	4387	4,8	1,6	1193	1124	876	6463	90

Tabelle A 53: Werte Ionenaustauscherversuche mit Purolite S950 in Abhängigkeit von dem Ionenaustauscherharzeinsatz

Harz	pH-Wert	Al	Ca	Co	Fe	Ga	In	K	Mg	Mn	Zn	Cu
g/100 ml		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Ausgangslösung	0,7	1433	287	12,6	5023	9,9	10,4	1146	1237	987	7076	99
0,5	0,6	1373	296	12,5	4797	9,7	9,6	1154	1172	930	6729	98
1,0	0,6	1427	300	12,5	4972	9,3	8,7	1380	1245	964	7077	97
2,5	0,6	1073	306	12,4	3785	8,6	6,7	1006	960	730	5425	92
5,0	0,5	1256	317	12,2	4438	7,3	3,7	1067	1144	864	6443	83
7,5	0,5	1267	329	11,9	4512	6,2	1,8	1161	1192	873	6592	72
10,0	0,5	1199	349	11,8	4373	5,2	0,9	1114	1166	845	6406	63

Tabelle A 54: Ionenaustauscherversuche mit Lösung aus Laugungsversuchen. Zur einfacheren Auswertung mit zusätzlichem mg/l In versetzt. Syn: Synthetisch, Ori.: Original Lauge

Lösung	pH-Wert	Ionen-tauscher	Harz	Al	Ca	Co	Fe	Ga	In	Mg	Mn	Zn
			g/100 ml	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Syn.	0,5			1514	488	11,4	5068	10,6	1122	979	7138	101
Ori. + In	0,5			398	499	1,0	1487	13,9	129	673	462	19,7
Syn.	2,14			1509	344	9,9	4834	10,3	1321	931	6790	92,4
Ori. + In	2			385	458	0,9	1388	13,4	169	623	428	18,7
Syn.	0,5	Purolite S950	10	1384	423	10,8	4106	6,2	1043	851	6483	93,2
Ori. + In	0,5	Purolite S950	10	334	533	1,0	962	6,2	138	532	406	18,0
Syn.	2,14	Purolite D5041	10	1036	300	9,6	3368	3,6	1196	849	6284	88,0
Ori. + In	2	Purolite D5041	10	209	428	0,9	538	3,7	159	565	395	17,2
Ori. + 1/4 In	0,5			385	474	1,0	1439	3,2	127	657	420	19,7
Ori. + 1/4 In	2			387	460	0,9	1393	2,9	167	630	407	18,5
Ori. + 1/4 In	0,5	Purolite S950	10	333	521	0,9	942	1,2	136	531	384	17,9
Ori. + 1/4 In	2	Purolite D5041	10	202	417	0,8	523	0,4	159	571	374	17,1

Tabelle A 55: Rohdaten verschiedener Ammoniak-Laugungen des Sulfid-Konzentrats bei 150 °C, 500 U/min, 100 g/l Feststoff, 7,5 bar O₂ und 180 min sowie Ammoniak (2 mol/l), Ammoniumsulfat und -carbonat (0 - 1 mol/l, als Ammoniumersatz). AM: Ausgangsmaterial

	Gewicht	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	In	Pb	Si	Tl	Zn
	g	%	%	ppm	ppm	ppm	%	ppm	%	%	ppm	%
AM ungeglüht	200	1,86	0,52	99	672	6012	35,98	16	4,97	1,17	270	4,42
AM geglüht	200		1,25	134	678	5471	33,07	14	5,95	3,06	177	4,78
Ammoniaklaugung	188	3,73	1,09	62	615	3974	31,48	14	5,51	2,84	207	2,55
0,4 mol/l Ammoniumcarbonat	184,41	1,94	0,44	27	645	1196	37,43	9	5,15	1,21	152	0,65
1 mol/l Ammoniumcarbonat	198,78	3,06	0,85	44	676	2989	34,35	14	5,73	2,20	226	0,84
0,4 mol/l Ammoniumcarbonat	198,08	3,04	0,70	43	645	2342	34,09	13	5,75	2,18	198	1,67
0,4 mol/l Ammoniumcarbonat, gegl. AM	176,95	4,73	1,44	119	762	3394	39,42	16	6,36	3,61	101	4,11

Tabelle A 56: Rohdaten zur Rückgewinnung von Zink und Kupfer aus Ammoniak. Destillation mit 150 l/h Luftdurchsatz, 500 U/min und Zieltemperatur 80 °C. Fällungen mit $\beta = 5$, RT, 250 U/min und Zink-Pulver bzw. Na₂S

Bezeichnung	Temperatur	pH	Zeit	Cu	Zn
	°C		min	mg/L	mg/L
Destillation	25,0	10,2	0,0	290,3	2681,4
	50,0	9,6	11,0	289,6	2680,7
	63,0	9,2	20,0	279,2	2569,5
	73,1	8,3	40,0	273,5	2511,2
	77,3	7,8	60,0	203,7	447,1
	79,2	6,4	120,0	9,5	152,7
	78,8	5,5	140,0	21,2	282,6
Ausgangslösung		10,2		286,3	2615,5
		8,0		275,5	2513,1
Zementation		10,2		1,0	3361,7
		8,0		13,3	2798,4
Sulfid-Fällung		10,2		9,1	178,4
		8,0		0,0	9,4

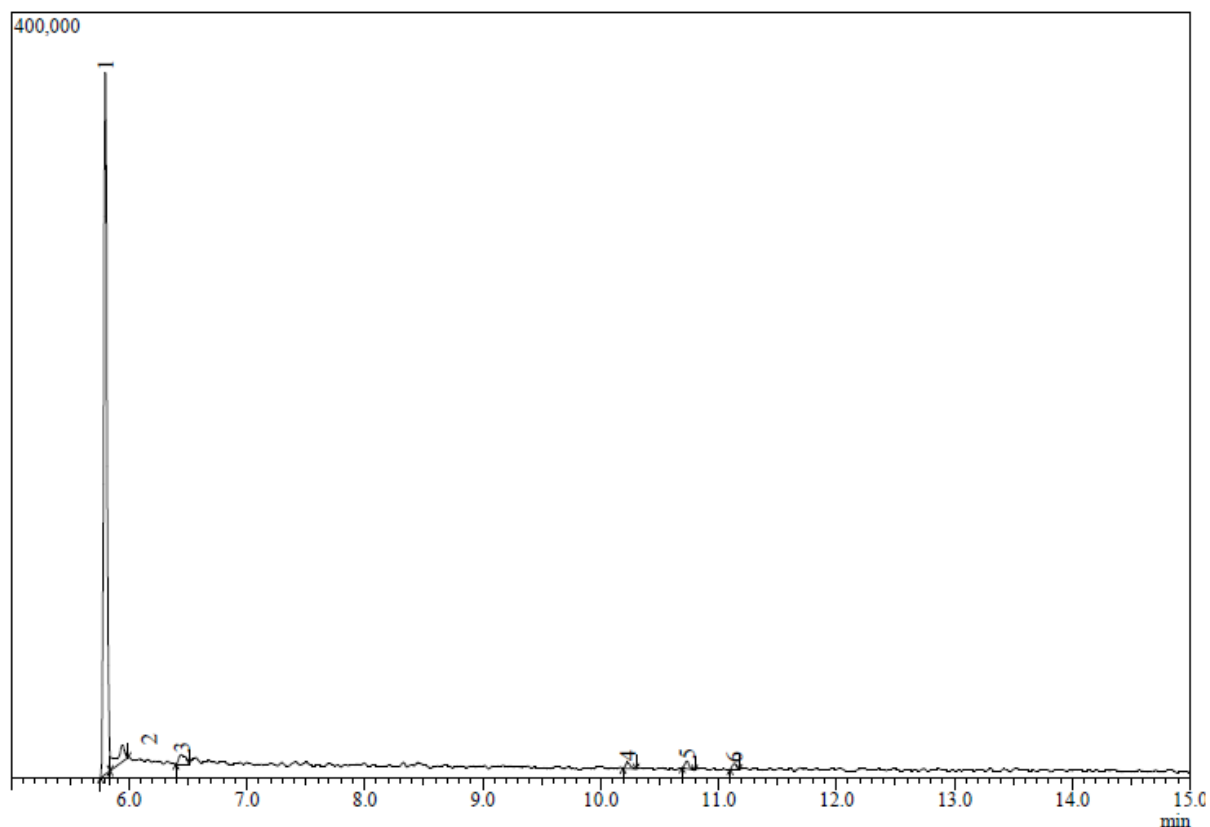
Tabelle A 57: Rohdaten verschiedener Citronen- und Essigsäure-Laugungen in der Übersicht bei RT, 120 Min, 500 U/min, 100 g/l Feststoff.

Bezeichnung		Al	As	Ba	Ca	Cu	Fe	Pb	Si	Zn	Rückstand
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Anfangs-material	Ungeglüht	1,3	0,2	3,4	1,1	0,6	28,9	5,1	2,6	4,8	
	geglüht	1,5	0,2	3,7	1,3	0,5	33,1	5,9	3,1	4,8	
Essigsäure	16,9 mol/l	1,3	0,2	3,5	0,9	0,6	30,2	3,9	2,7	5,0	63,8
	1,69 mol/l					0,7	33,6	2,2		5,3	62,1
	0,169 mol/l					0,6	32,0	1,5		5,0	63,9
	0,0169 mol/l					0,6	31,7	3,1		5,0	65,4
Citronensäure, geglüht	0,02 mol/l					0,5	40,6	6,2		3,2	82,9
	0,2 mol/l					0,4	39,0	6,0		3,0	82,1
	2 mol/l	1,7	0,2	4,8	0,5	0,3	39,9	6,7	3,8	2,5	82,6
Citronensäure	0,2 mol/l, 0,5 mol/l H ₂ O ₂	1,4	0,3	4,0	0,9	0,4	31,4	0,4	3,1	4,7	58,0
	0,2 mol/l	1,3	0,0	3,6	0,8	0,5	30,8	4,3	2,7	4,1	63,9

Tabelle A 58: Ausbringen von Citronen- und Essigsäure-Laugungen (Laugungsrückstände) bei RT, 120 Min, 500 U/min, 100 g/l Feststoff. 0,2 mol/l Citronensäure, 0,5 mol/l H₂O₂, pH 6 bzw. 1 %ige Essigsäure

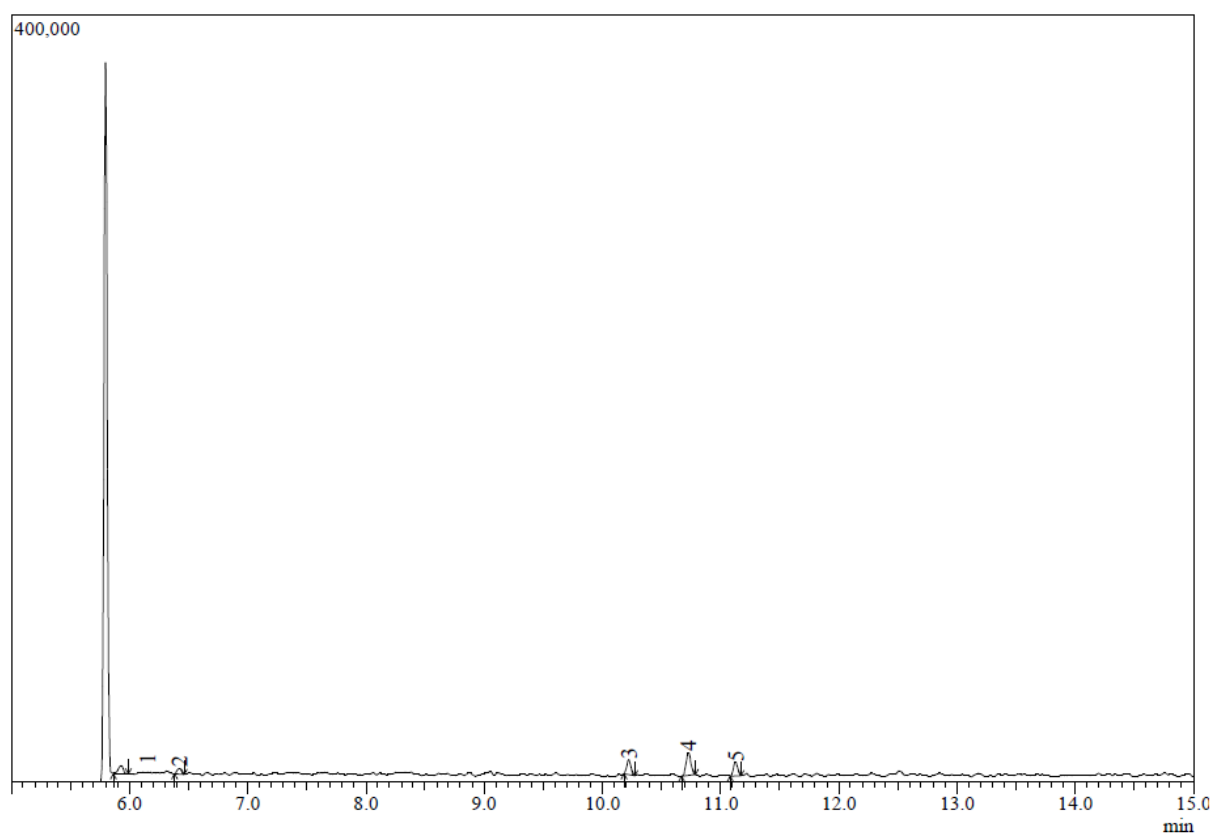
Bezeichnung	Pb	Zn	Cu	Fe	Ca	K	Si	Rückstand
	%	%	%	%	%	%	%	%
NH ₃ -Laugung-Rückstand	4,6	0,6	0,2	37,6	0,6	0,9	2,2	
Citronensäure	0,8	0,7	0,2	41,0	0,6	0,9	2,1	84,1
Essigsäure	3,1	0,6	0,2	39,1	0,5	0,9	2,0	96,4
H ₂ SO ₄ -Laugung-Rückstand	7,7	0,9	0,1	49,7	0,3	1,0	4,4	
Citronensäure	5,7	0,9	0,1	51,1	0,3	0,9	3,4	95,6
Essigsäure	7,3	0,8	0,1	48,2	0,3	0,9	4,6	98,6
NH ₃ -Laugung-Rückstand, geglüht	6,2	0,8	0,3	59,0	0,7	1,0	1,9	
Citronensäure	6,2	0,6	0,2	61,4	0,3	1,0	3,1	96,1
Essigsäure	4,5	0,7	0,2	64,4	0,3	0,9	2,2	92,5

A 8 Baryt-Verwertung und Berge



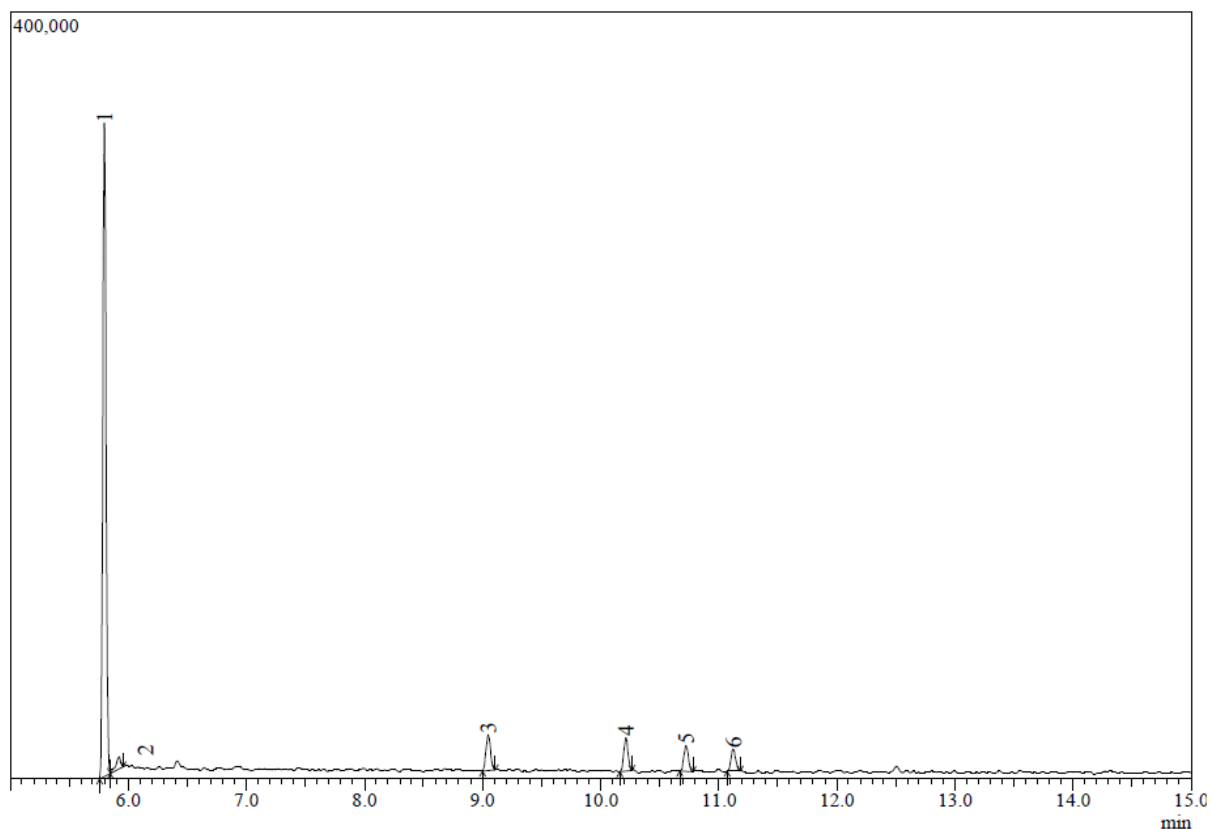
Peak Report TIC				
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.800	701062	88.51	
2	5.945	43590	5.50	Butane, chloro-methyl- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
3	6.442	21661	2.73	Propanoyl chlorid, methyl- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittl
4	10.230	9334	1.18	Propanol, chlor-ethoxy- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
5	10.732	9341	1.18	Diisopropyl ether -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
6	11.135	7053	0.89	Hydroperoxid, pentyl- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
		792041	100.00	

Abbildung A 3: Chromatogramm Extraktionsmittel (CUTEC)



Peak Report TIC				
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.931	12981	14.25	Butane, chloro-methyl- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
2	6.423	7800	8.57	Propanoyl chlorid, methyl- -> BLINDWERT aus Extraktionsmitt
3	10.225	19031	20.90	Propanol, chlor-ethoxy- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
4	10.730	33806	37.12	Diisopropyl ether -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
5	11.130	17448	19.16	Hydroperoxid, pentyl- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
		91066	100.00	

Abbildung A 4: Chromatogramm (Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor) Baryt-Scavenger-Berge (CUTEC)



Peak Report TIC				
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	5.800	650632	78.35	
2	5.924	19802	2.38	Butane, chloro-methyl- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
3	9.050	49006	5.90	Toluol (C7 H8); CAS: 108-88-3 - Blindwert ???
4	10.216	44401	5.35	Propanol, chlor-ethoxy- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
5	10.725	34942	4.21	Diisopropyl ether -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
6	11.125	31664	3.81	Hydroperoxid, pentyl- -> BLINDWERT aus Extraktionsmittel
		830447	100.00	

Abbildung A 5: Chromatogramm (Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor) Baryt-Cleaner-Flotat (CUTEC)

Tabelle A 59: Rohdaten Baryt-Cleaner-Flotation in Abhängigkeit der Zeit bei 150 g/l Feststoff, pH 11

Fraktion	Masse	Ba	Fe	Pb	Ca	Si
	%	%	%	%	%	%
0 - 0,5	8,05	57,28	0,20	0,16	0,46	0,91
0,5 - 1	7,27	57,51	0,29	0,17	0,48	0,68
1 - 1,5	4,30	56,90	0,27	0,18	0,43	0,58
1,5 - 2	3,99	51,24	0,37	0,20	0,48	5,90
2 - 2,5	2,64	52,83	0,36	0,21	0,47	3,62
2,5 - 3	2,90	54,17	0,78	0,25	0,50	0,99
3 - 3,5	1,70	53,66	0,47	0,23	0,53	0,37
3,5 - 4	2,64	50,29	0,50	0,23	0,55	5,14
Berge	66,52	31,31	4,01	0,58	2,82	6,18

Tabelle A 60: Rohdaten der Laugung Baryt-Cleaner-Flotat mit Citronensäure, Essigsäure und Salzsäure mit 100 g/l Feststoff, 250 U/min, 25 °C und 60 min. AM: Ausgangsmaterial

	Säure	H ₂ O ₂	Rück-stand	Pb	Fe	Zn	Cu	Ca
	mol/l	mol/l	%	%	%	%	%	%
AM			0,25	0,49	0,14	0,03	0,40	
Essig-säure	1,5	0	97,10	0,19	0,39	0,09	0,02	0,27
	0,15	0	97,10	0,21	0,40	0,11	0,02	0,32
	0,015	0	98,70	0,24	0,50	0,16	0,02	0,36
Citronensäure	0,1	0	95,40	0,20	0,41	0,10	0,02	0,35
	0,1	0,05	97,50	0,14	0,47	0,10	0,01	0,34
	1	0,5	97,10	0,11	0,21	0,08	0,01	0,35
	0,01	0,5	99,50	0,23	0,46	0,07	0,01	0,40
	0,1	0,5	98,30	0,13	0,25	0,08	0,01	0,36
	0,1	3	95,10	0,18	0,40	0,05	0,01	0,37
Salzsäure	0,01	0	98,90	0,24	0,48	0,11	0,02	0,31
	0,1	0	97,80	0,16	0,42	0,09	0,02	0,27
	1	0	96,80	0,11	0,33	0,08	0,01	0,27
	0,1	0,5	97,10	0,16	0,24	0,06	0,01	0,27
	0,1	0,05	96,20	0,15	0,39	0,08	0,01	0,27
	0,1	0,5	97,10	0,16	0,24	0,06	0,01	0,27

Tabelle A 61: Zuordnungswerte Feststoffkriterien TR Boden der LAGA M 20 und Deponieverordnung aus [262]

	Technische Regel Boden der LAGA M 20 ²⁰						DepV			
	Zuordnungswerte Boden						Zuordnungswerte DepV			
	Z 0 ²¹ Sand	Z 0 ²¹ Lehm/ Schluff	Z 0 ²¹ Ton	Z 0 ^{*22}	Z 1 ²³	Z 2 ²⁵	DK 0	DK I	DK II	DK III

Organischer Anteil des Trockenrückstandes der Originalsubstanz²

bestimmt als Glühverlust	Masse-%							≤ 3	≤ 3 ^{3,4,5}	≤ 5 ^{3,4,5}	≤ 10 ^{4,5}
bestimmt als TOC	Masse-%	0,5 (1,0) ²⁶	0,5 (1,0) ²⁶	0,5 (1,0) ²⁶	0,5 (1,0) ²⁶	1,5	5	≤ 1	≤ 1 ^{3,4,5}	≤ 3 ^{3,4,5}	≤ 6 ^{4,5}

Feststoffkriterien

Summe BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-,m-,p-Xylol, Styrol, Cumol)	mg/kg TM	1	1	1	1	1	1 ³³	≤ 6	30 ³⁶	60 ³⁶	
PCB (Summe der 7 PCB-Kongenerne, PCB -28, -52, -101, -118, -138, -153, -180)	mg/kg TM	0,05	0,05	0,05	0,1	0,15	0,5 ³³	≤ 1	5 ³⁶	10 ³⁶	
MKW C ₁₀ – C ₂₂	mg/kg TM	100	100	100	200 ³⁰ (400)	300 ³⁰ (600)	1.000 ^{30,33} (2.000) ³³	≤ 500	4.000 ³⁶	8.000 ³⁶	
MKW C ₁₀ – C ₄₀	mg/kg TM										
Summe PAK nach EPA	mg/kg TM	3	3	3	3	3 (9) ³²	30 ³³	≤ 30	500 ^{36,37}	1.000 ^{36,37}	
Benzo(a)pyren	mg/kg TM	0,3	0,3	0,3	0,6	0,9	3 ³³				
Säureneutralisations- kapazität	mmol/kg								muss bei gefähr- lichen Abfällen ermittelt werden	muss bei gefähr- lichen Abfällen ermittelt werden	muss ermittelt werden
Extrahierbare lipophile Stoffe in der Originalsubstanz	Masse-%							≤ 0,1	≤ 0,4 ⁵	≤ 0,8 ⁵	≤ 4 ⁵
Arsen	mg/kg TM	10	15	20	15 ²⁷	45	150 ³³		500 ³⁶	1.000 ³⁶	
Blei	mg/kg TM	40	70	100	140	210	700 ³³		3.000 ³⁶	6.000 ³⁶	
Cadmium	mg/kg TM	0,4	1	1,5	1 ²⁸	3	10 ³³		100 ³⁶	200 ³⁶	
Chrom	mg/kg TM	30	60	100	120	180	600 ³³		4.000 ³⁶	8.000 ³⁶	
Kupfer	mg/kg TM	20	40	60	80	120	400 ³³		6.000 ³⁶	12.000 ³⁶	
Nickel	mg/kg TM	15	50	70	100	150	500 ³³		2.000 ³⁶	4.000 ³⁶	
Quecksilber	mg/kg TM	0,1	0,5	1	1	1,5	5 ³³		150 ³⁶	300 ³⁶	
Thallium	mg/kg TM	0,4	0,7	1	0,7 ²⁹	2,1	7 ³³				
Zink	mg/kg TM	60	150	200	300	450	1.500 ³³		10.000 ³⁶	20.000 ³⁶	
Cyanid, ges.	mg/kg TM					3	10 ³³				
EOX	mg/kg TM	1	1	1	1 ³¹	3 ³¹	10 ³³				
LHKW	mg/kg TM	1	1	1	1	1	1 ³³		10 ^{36,38}	25 ^{36,38}	
PCDD/PCDF ³⁹	ng/kg TM (TE)								5.000 ³⁶	10.000 ³⁶	

Tabelle A 62: Zuordnungswerte Eluatkriterien TR Boden der LAGA M 20 und Deponieverordnung aus [262]

Technische Regel Boden der LAGA M 20 ²⁰						DepV			
Zuordnungswerte Boden						Zuordnungswerte DepV			
	Z 0 ²¹	Z 0 ^{*22}	Z 1.1 ²³	Z 1.2 ²⁴	Z 2 ²⁵	DK 0	DK I	DK II	DK III
Eluatkriterien									
pH-Wert	6,5–9,5	6,5–9,5	6,5–9,5	6–12	5,5–12	5,5–13 ⁸	5,5–13 ⁸	5,5–13 ⁸	4–13 ⁸
DOC ⁹	mg/l					≤ 50	≤ 50 ^{3,10}	≤ 80 ^{3,10,11}	≤ 100
Phenole	mg/l	0,020	0,020	0,020	0,040	0,100	≤ 0,1	≤ 0,2 ³³	≤ 100
Arsen	mg/l	0,014	0,014	0,014	0,020	0,060 ³⁴	≤ 0,05	≤ 0,2 ³³	≤ 2,5
Blei	mg/l	0,040	0,040	0,040	0,080	0,200	≤ 0,05	≤ 0,2 ³³	≤ 5
Cadmium	mg/l	0,0015	0,0015	0,0015	0,003	0,006	≤ 0,004	≤ 0,05 ³³	≤ 0,5
Kupfer	mg/l	0,020	0,020	0,020	0,060	0,100	≤ 0,2	≤ 1 ³³	≤ 10
Nickel	mg/l	0,015	0,015	0,015	0,020	0,070	≤ 0,04	≤ 0,2 ³³	≤ 4
Quecksilber	mg/l	0,0005	0,0005	0,0005	0,001	0,002	≤ 0,001	≤ 0,005 ³³	≤ 0,2
Zink	mg/l	0,150	0,150	0,150	0,200	0,600	≤ 0,4	≤ 2 ³³	≤ 20
Chlorid	mg/l	30	30	30	50	100 ³⁵	≤ 80 ¹²	≤ 1.500 ^{12,13}	≤ 2.500 ¹²
Sulfat	mg/l	20	20	20	50	200	≤ 100 ^{12,15}	≤ 2.000 ^{12,13}	≤ 5.000 ¹²
Cyanid gesamt	mg/l	0,005	0,005	0,005	0,010	0,020			
Cyanid, leicht freisetzbar	mg/l						≤ 0,01	≤ 0,1 ³³	≤ 1
Fluorid	mg/l						≤ 1	≤ 5 ³³	≤ 50
Barium	mg/l						≤ 2	≤ 5 ^{13,33}	≤ 30
Chrom, gesamt	mg/l	0,0125	0,0125	0,0125	0,025	0,060	≤ 0,05	≤ 0,3 ³³	≤ 7
Molybdän	mg/l						≤ 0,05	≤ 0,3 ^{13,33}	≤ 3
Antimon ¹⁶	mg/l						≤ 0,006	≤ 0,03 ^{13,33}	≤ 0,5
Antimon – C ₀ -Wert ¹⁶	mg/l						≤ 0,1	≤ 0,12 ^{13,33}	≤ 1,0
Selen	mg/l						≤ 0,01	≤ 0,03 ^{13,33}	≤ 0,7
Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen ¹²	mg/l						≤ 400	≤ 3.000	≤ 10.000
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	250	250	250	1.500	2.000			

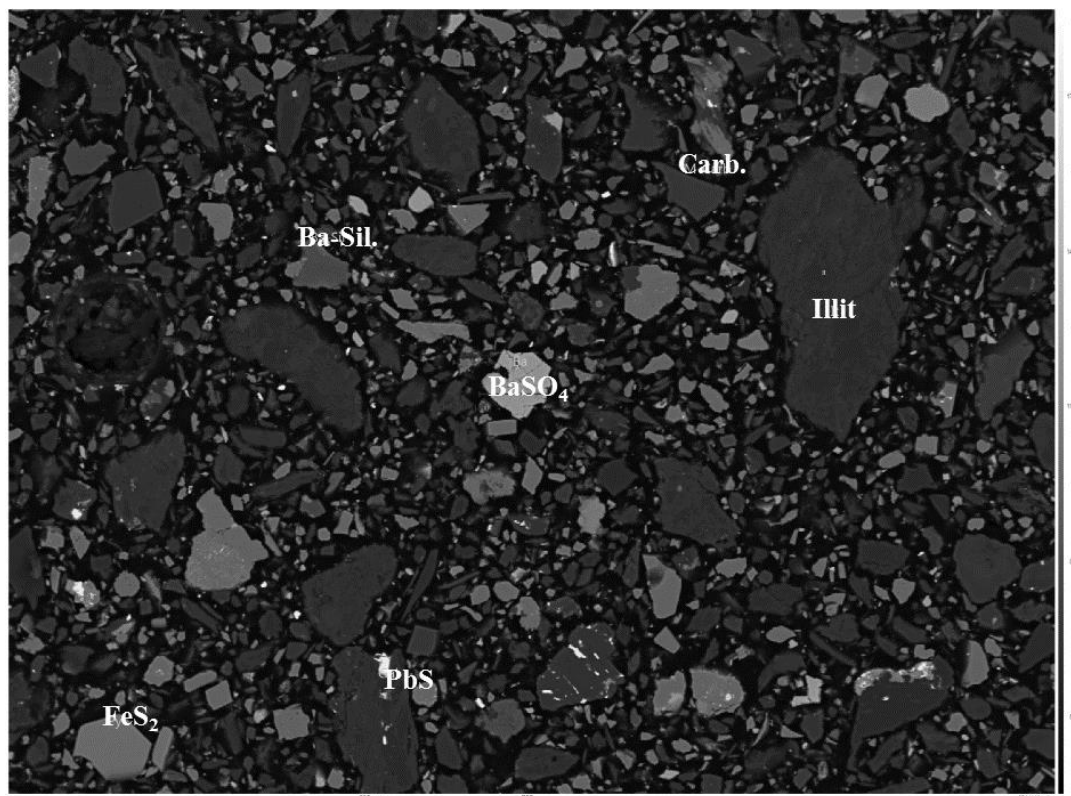
A 9 **Zusätzliche Mikrosondenaufnahmen**

Abbildung A 6: Mikrosondenaufnahme der Baryt-Rougher-Berge. Maßstab unten links: 200 µm.

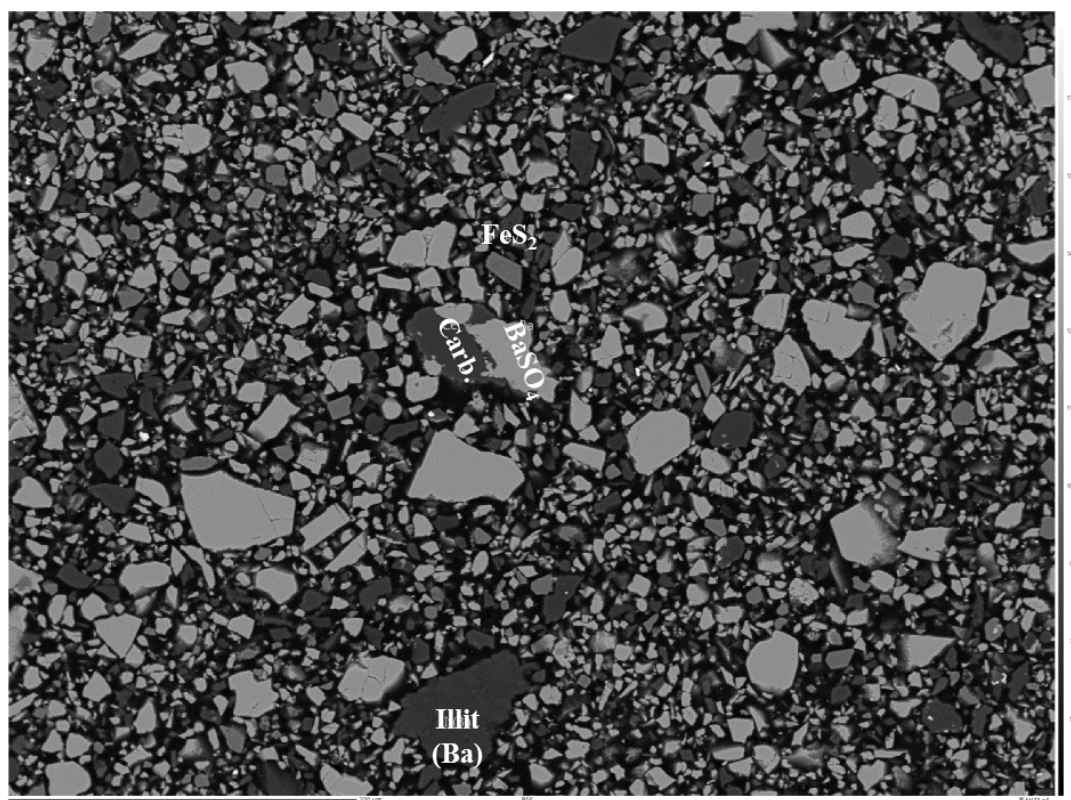


Abbildung A 7: Mikrosondenaufnahme eines Baryt-Rougher-Flotats. Maßstab unten links: 200 µm.

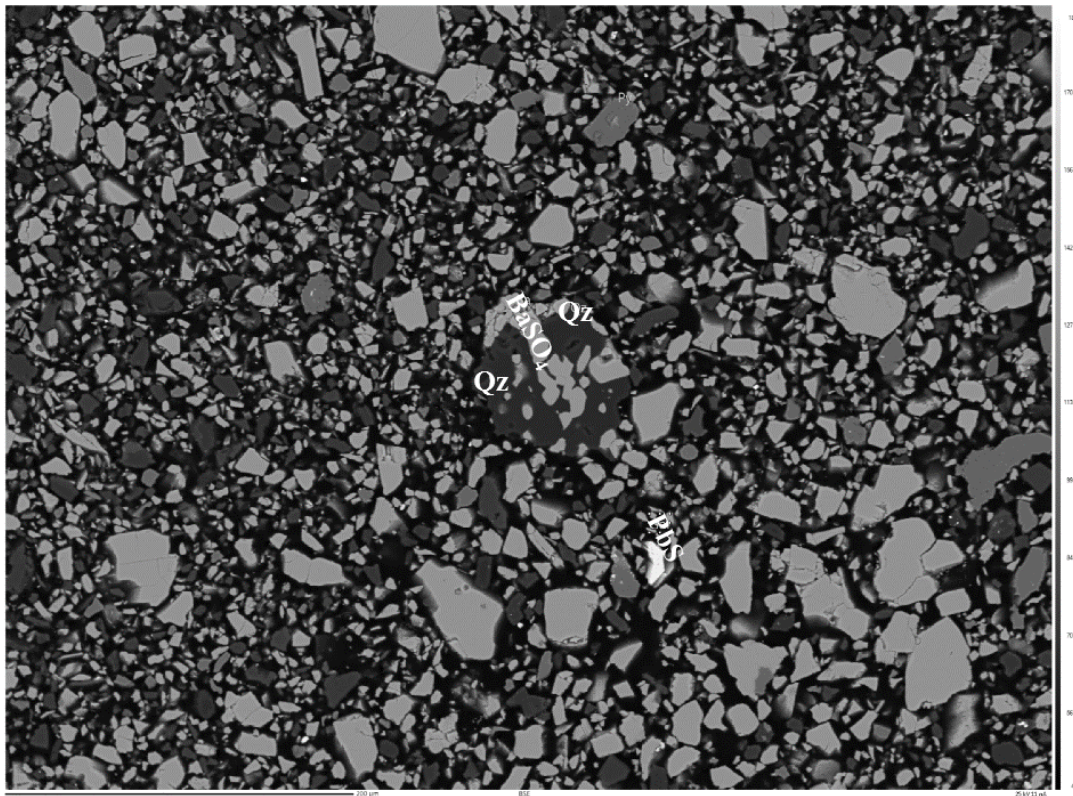


Abbildung A 8: Mikrosondenaufnahme eines Baryt-Rougher-Flotats. Maßstab unten links: 200 µm

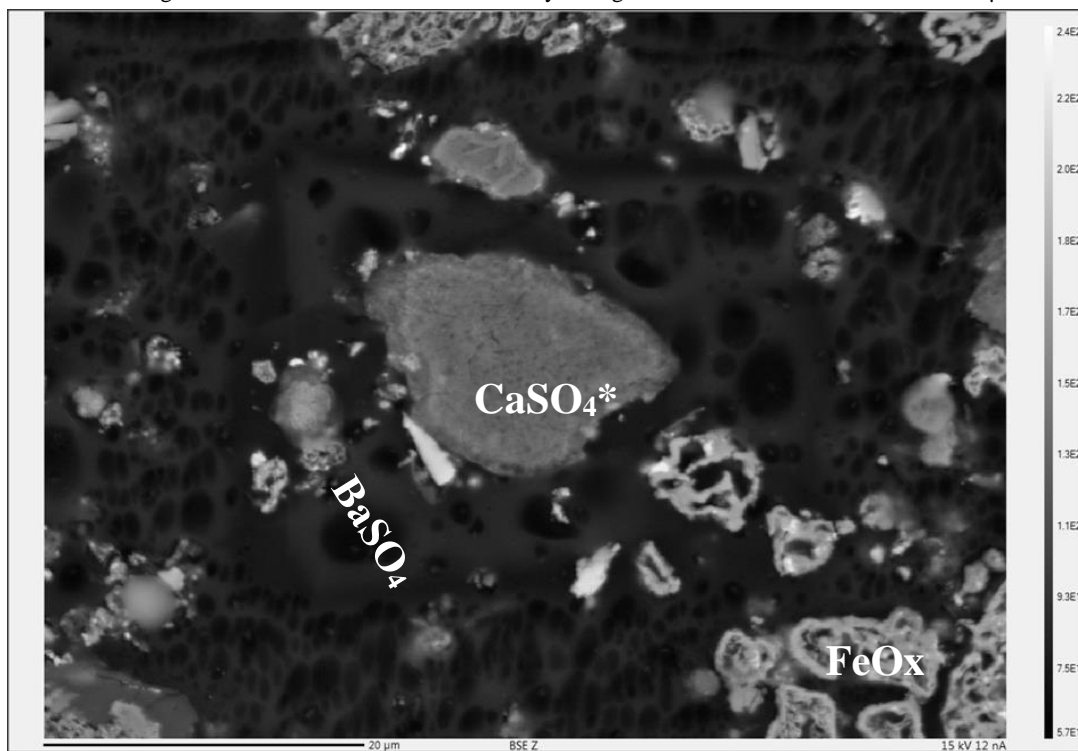


Abbildung A 9: Sulfid-Konzentrat nach Röstung (2 h, 550 °C). Maßstab unten links: 20 µm. CaSO_4^* : poröse Neubildungen mit grober Zusammensetzung und Struktur von Gips, jedoch Einbau von Mn, Fe, Cu, Zn

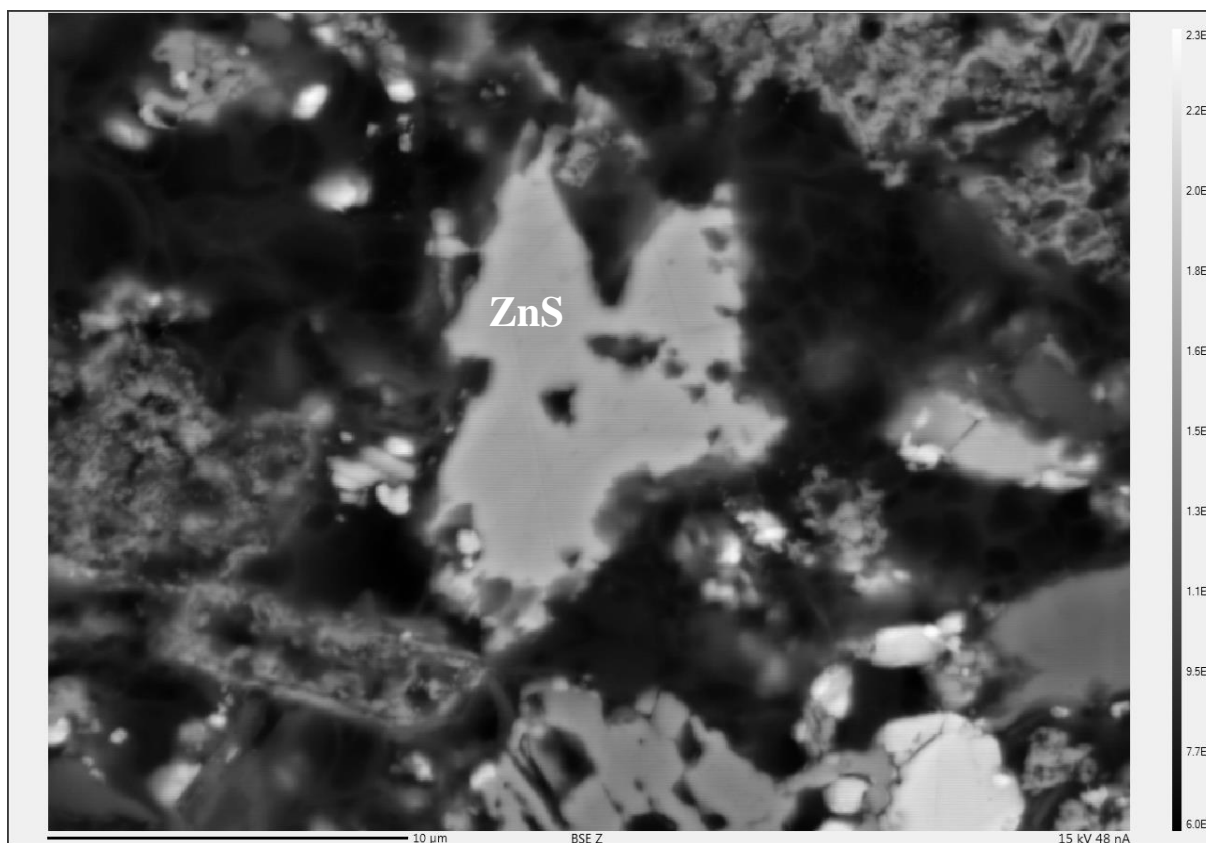


Abbildung A 10: ZnS-Partikel nach Rösten und Laugung mit H_2SO_4 . Maßstab unten links: 10 µm

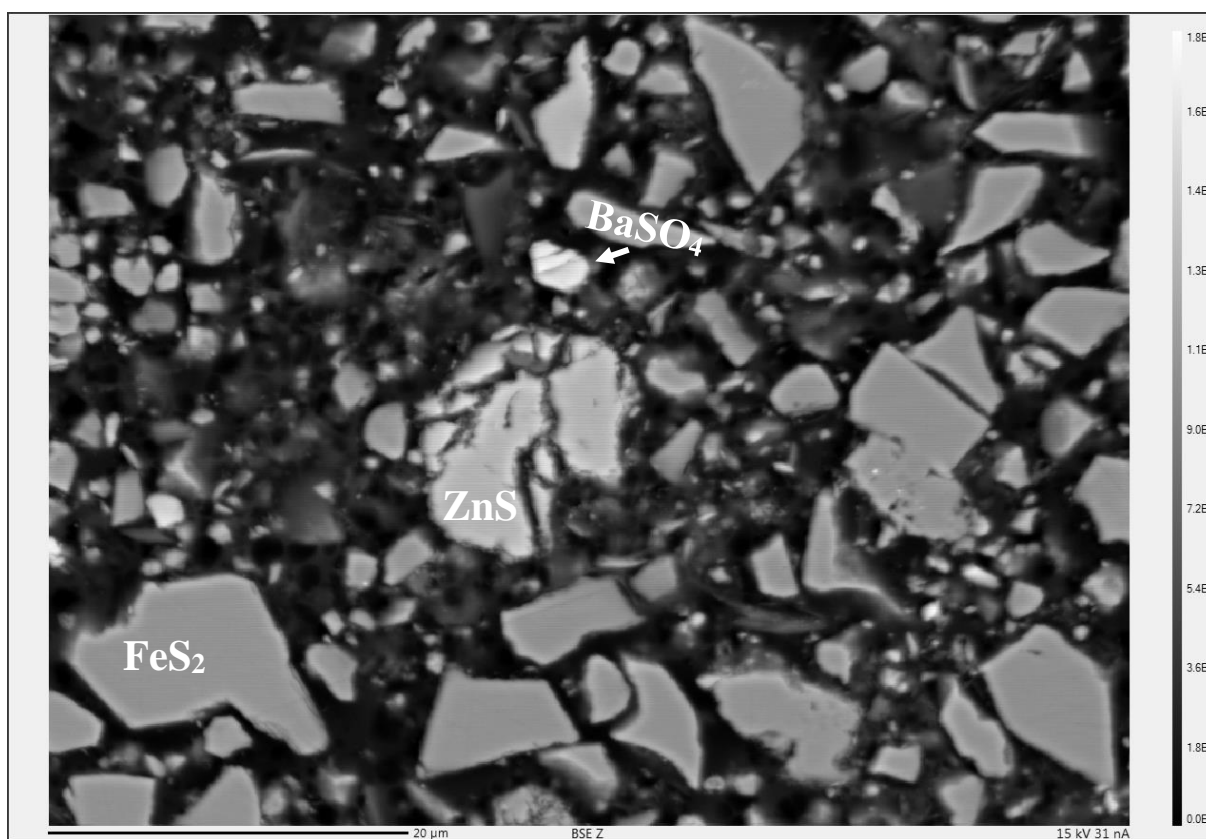


Abbildung A 11: Sulfid-Cleaner nach Laugung mit Ammoniak und Citronensäure. Maßstab unten links: 20 µm

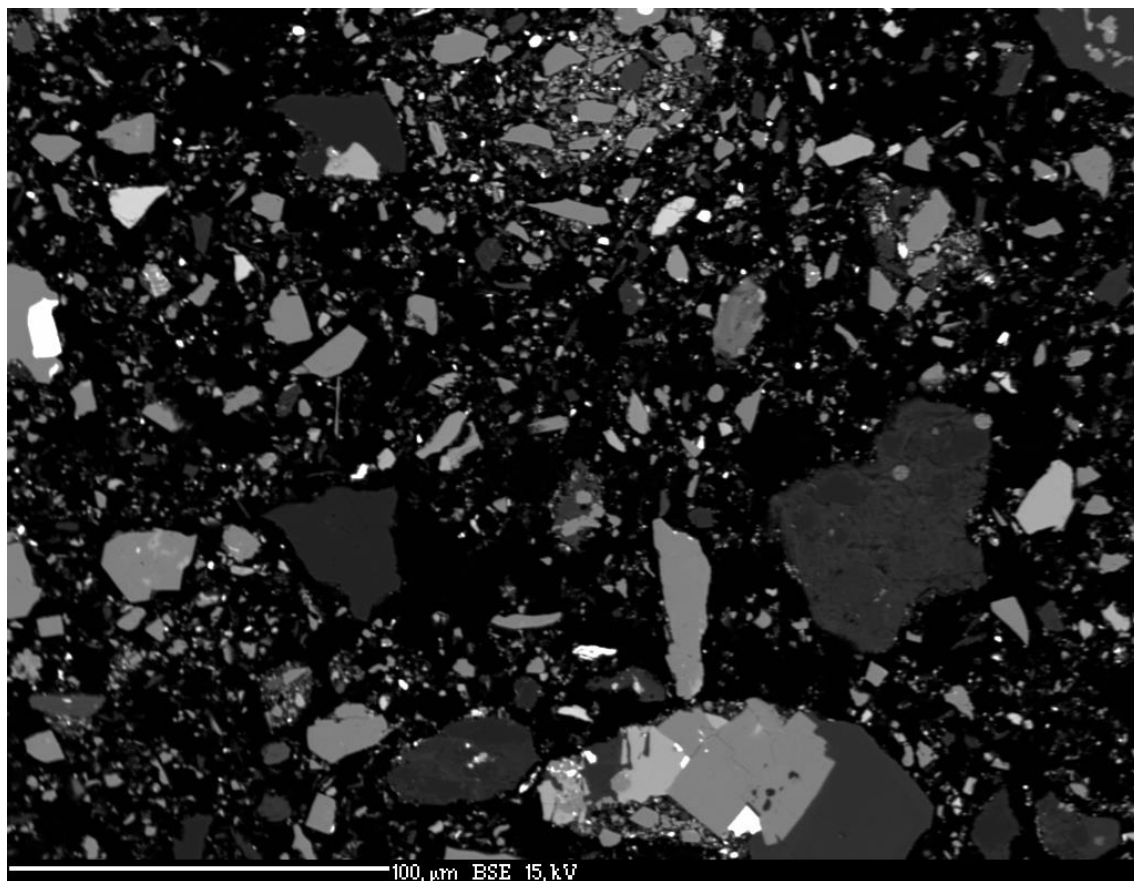


Abbildung A 12: Verwachsungen von Baryt und verschiedenen Sulfiden in der Mikrosondenaufnahme

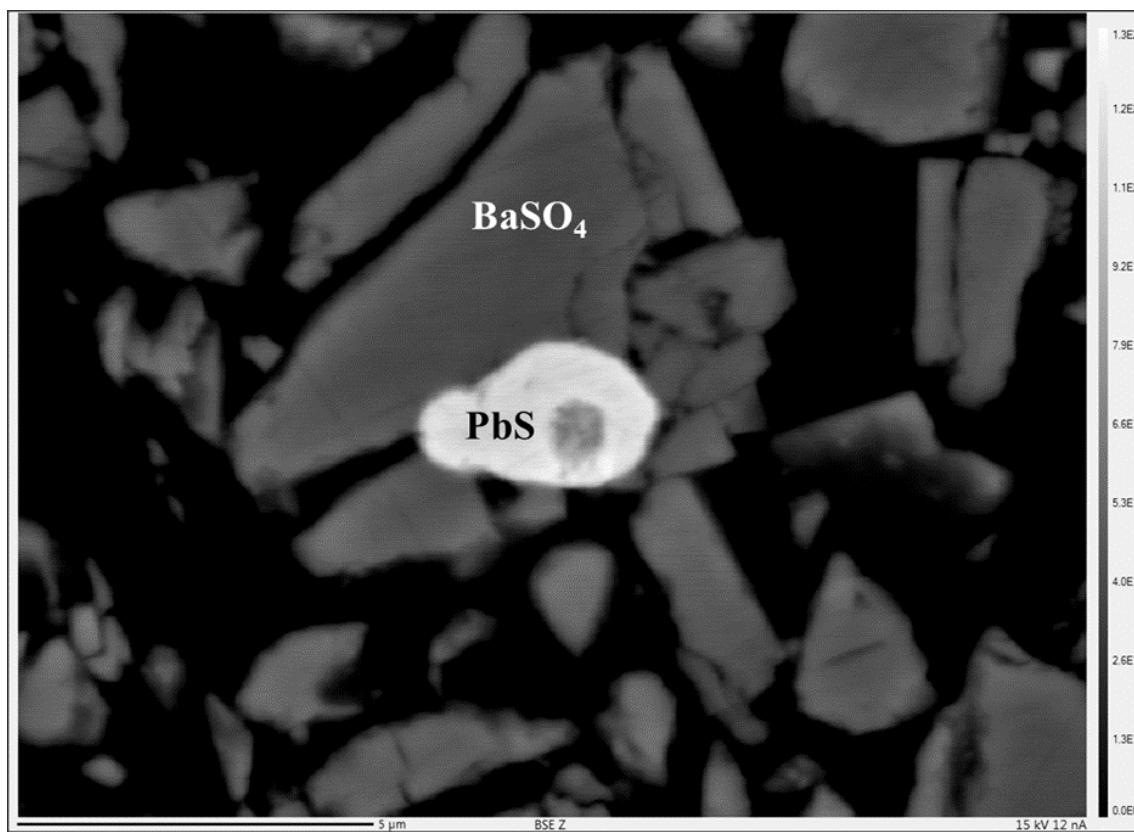


Abbildung A 13: Verwachsungen von Baryt und Bleiglanz im Baryt-Cleaner-Konzentrat nach Laugung mit Citronensäure.
Mikrosondenaufnahme, Maßstab unten links 5 µm

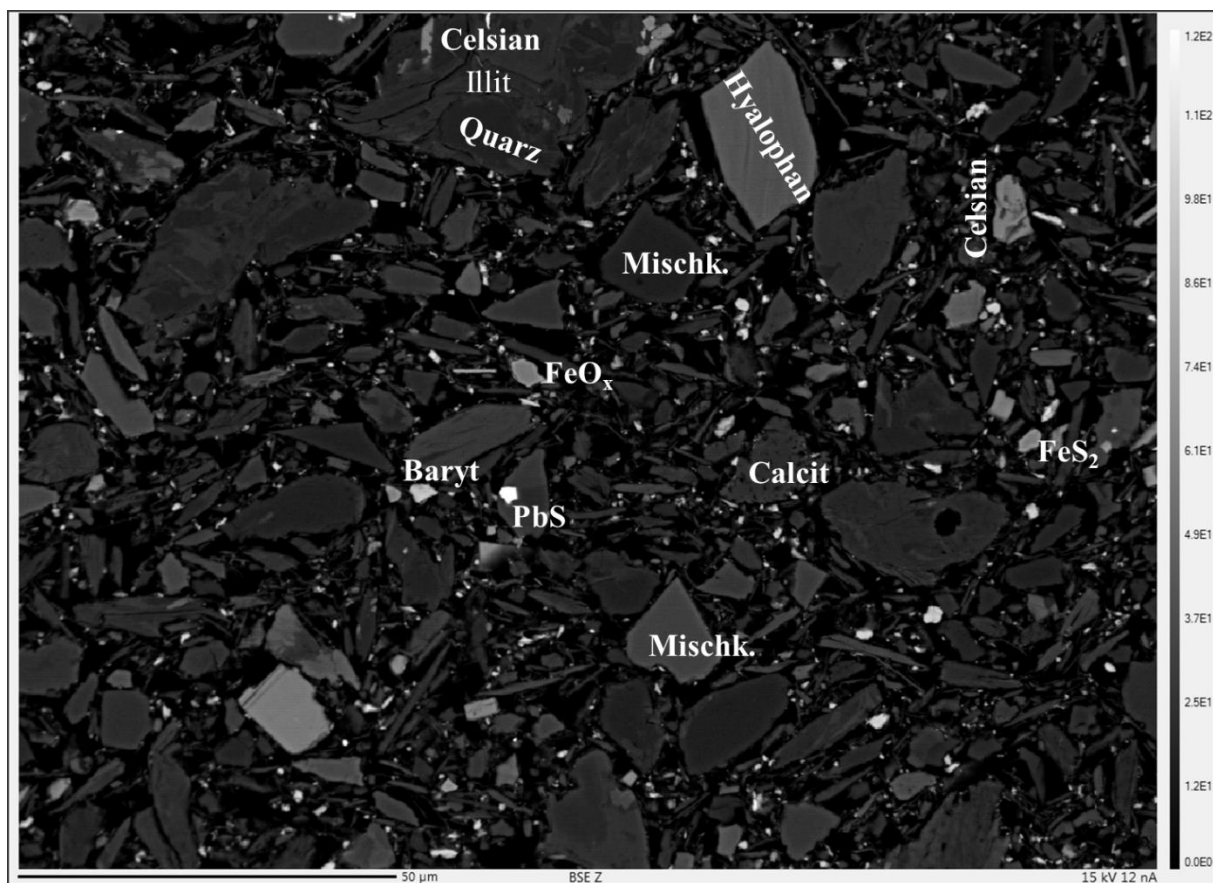


Abbildung A 14: Übersicht über das resultierende Bergematerial. Mikrosondaufnahme, Maßstab unten links 50 µm

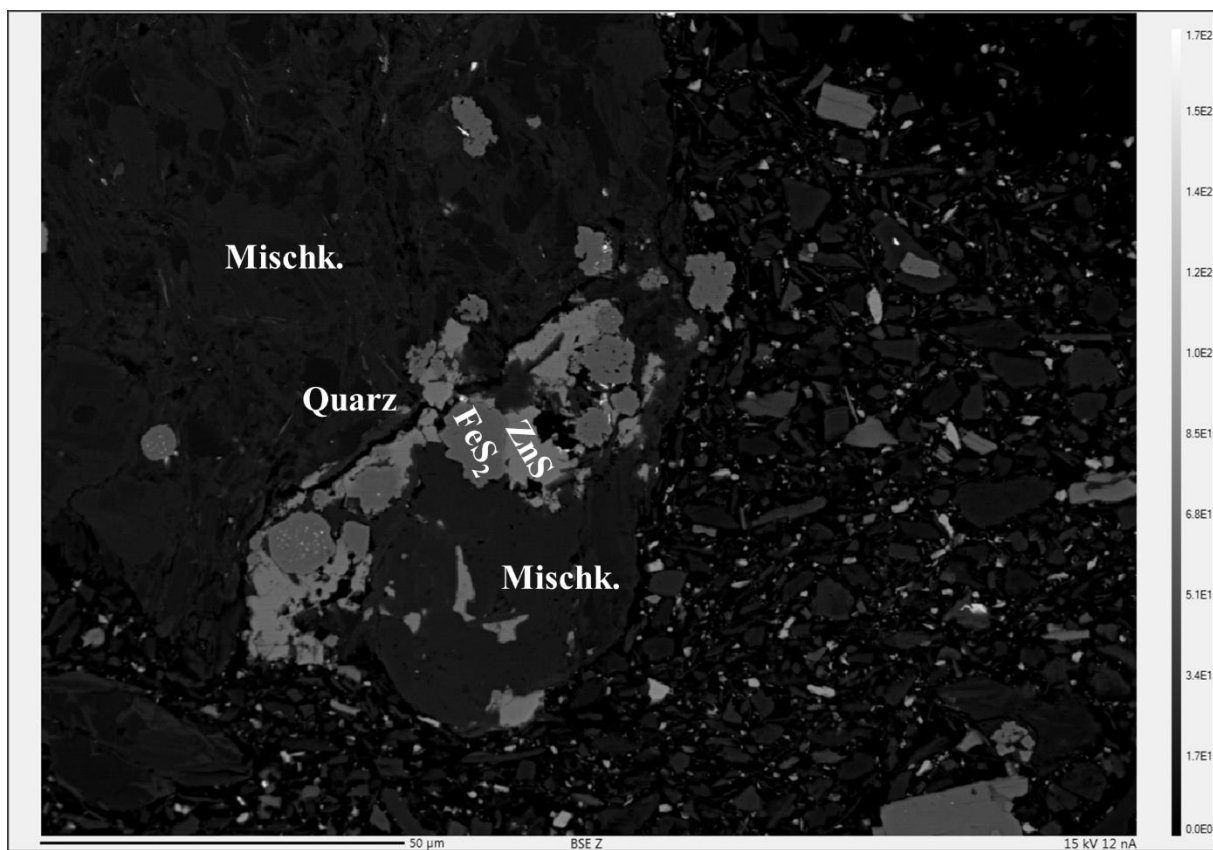


Abbildung A 15: Verwachsungen von Sulfid-Partikeln im neuen Bergematerial. Mikrosondaufnahme, Maßstab unten links 50 µm

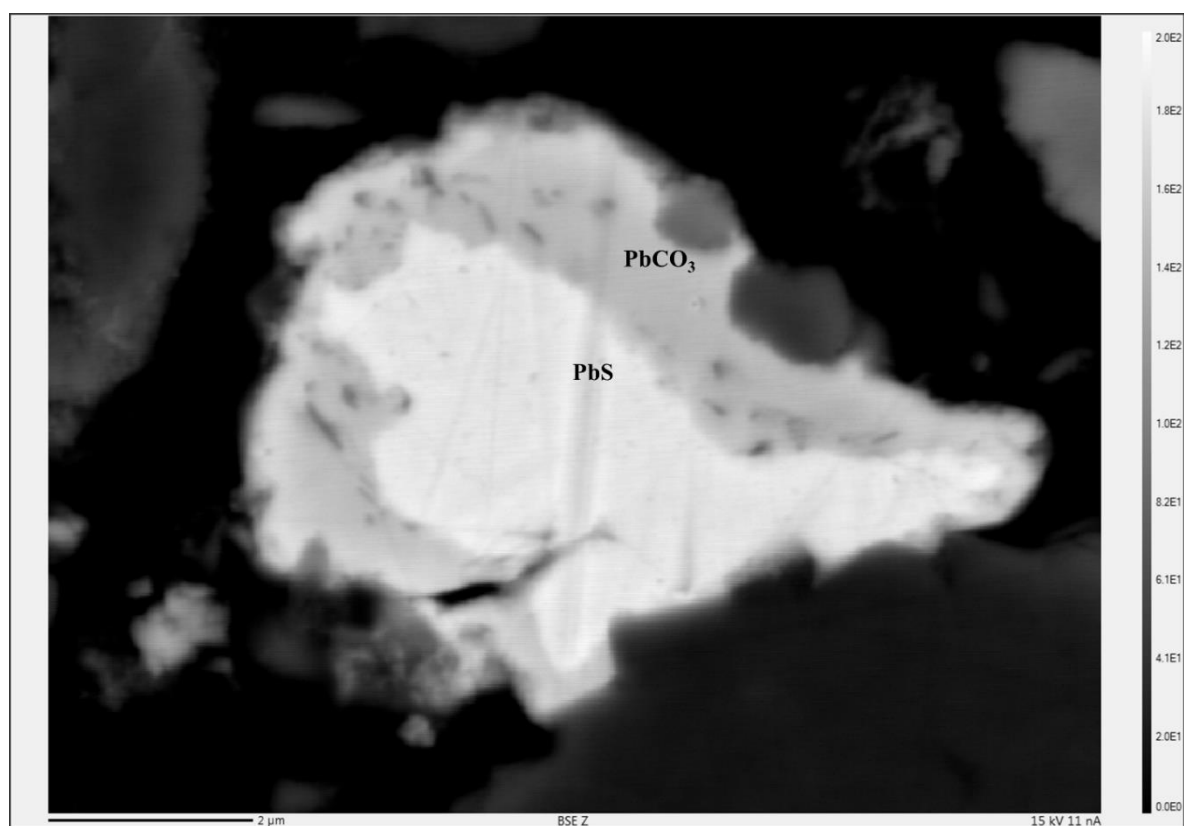
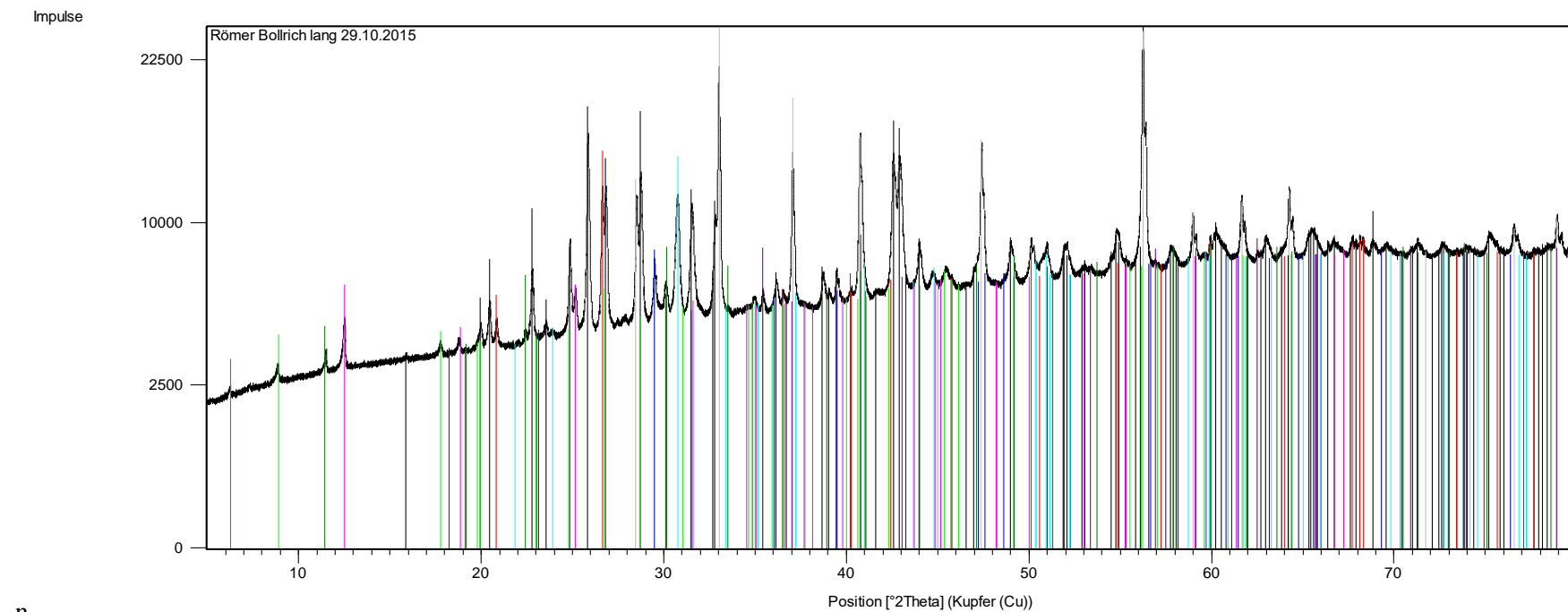


Abbildung A 16: Partielle Umwandlung von Bleiglanz zu Cerrusit nach der Laugung des Sulfid-Konzentrats mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Mikrosondenaufnahme, Maßstab unten links: $2\ \mu\text{m}$

A 10 Röntgendiffraktionsanalysen



n

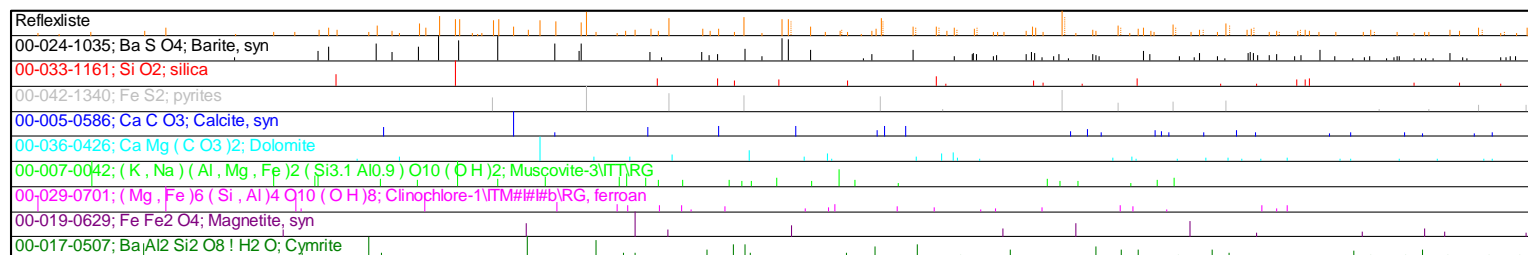


Abbildung A 17: RDA des Ausgangsmaterials, Postition 0 - 80

Impulse

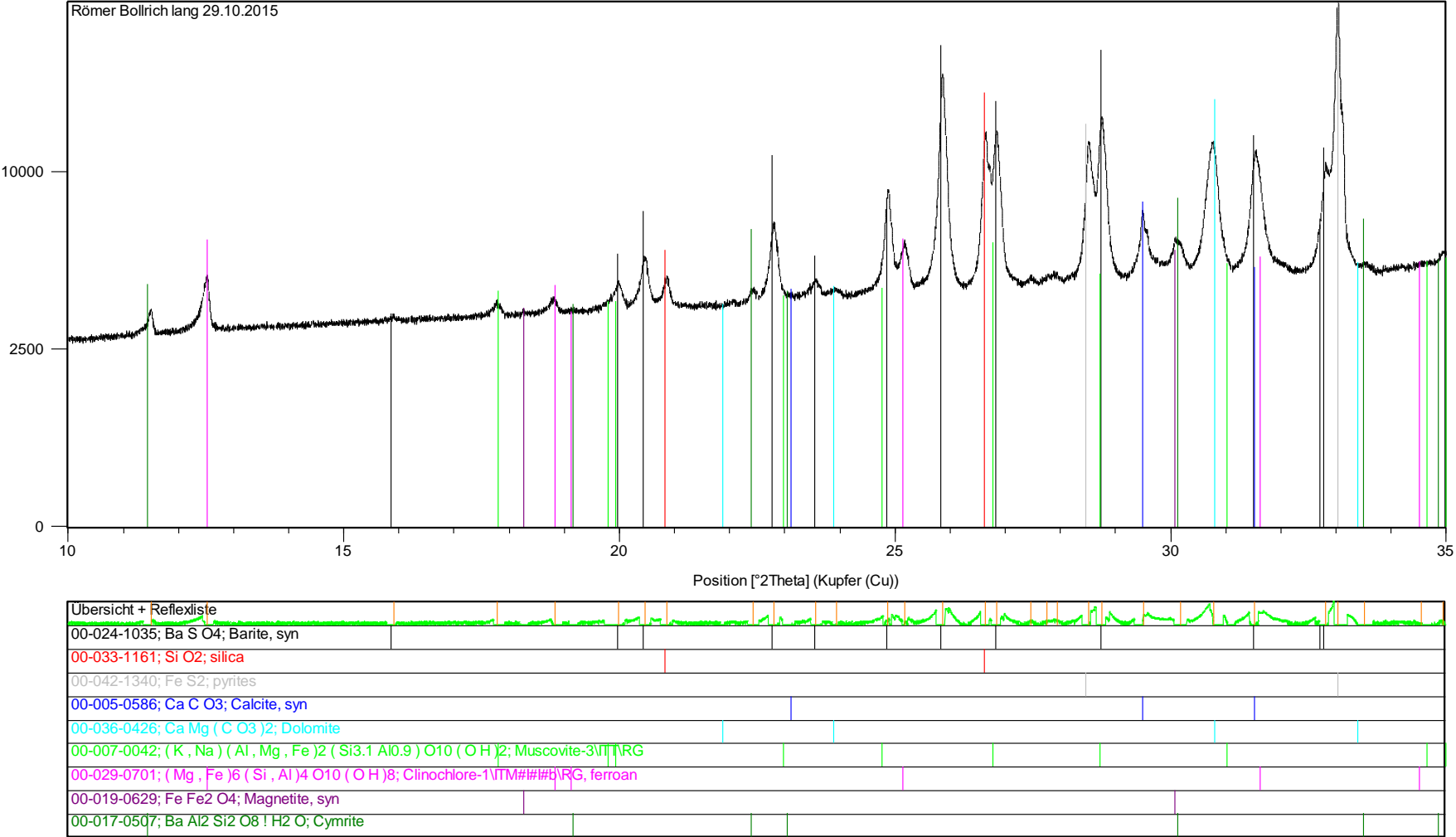


Abbildung A 18: RDA des Ausgangsmaterials, Postition 10 - 35

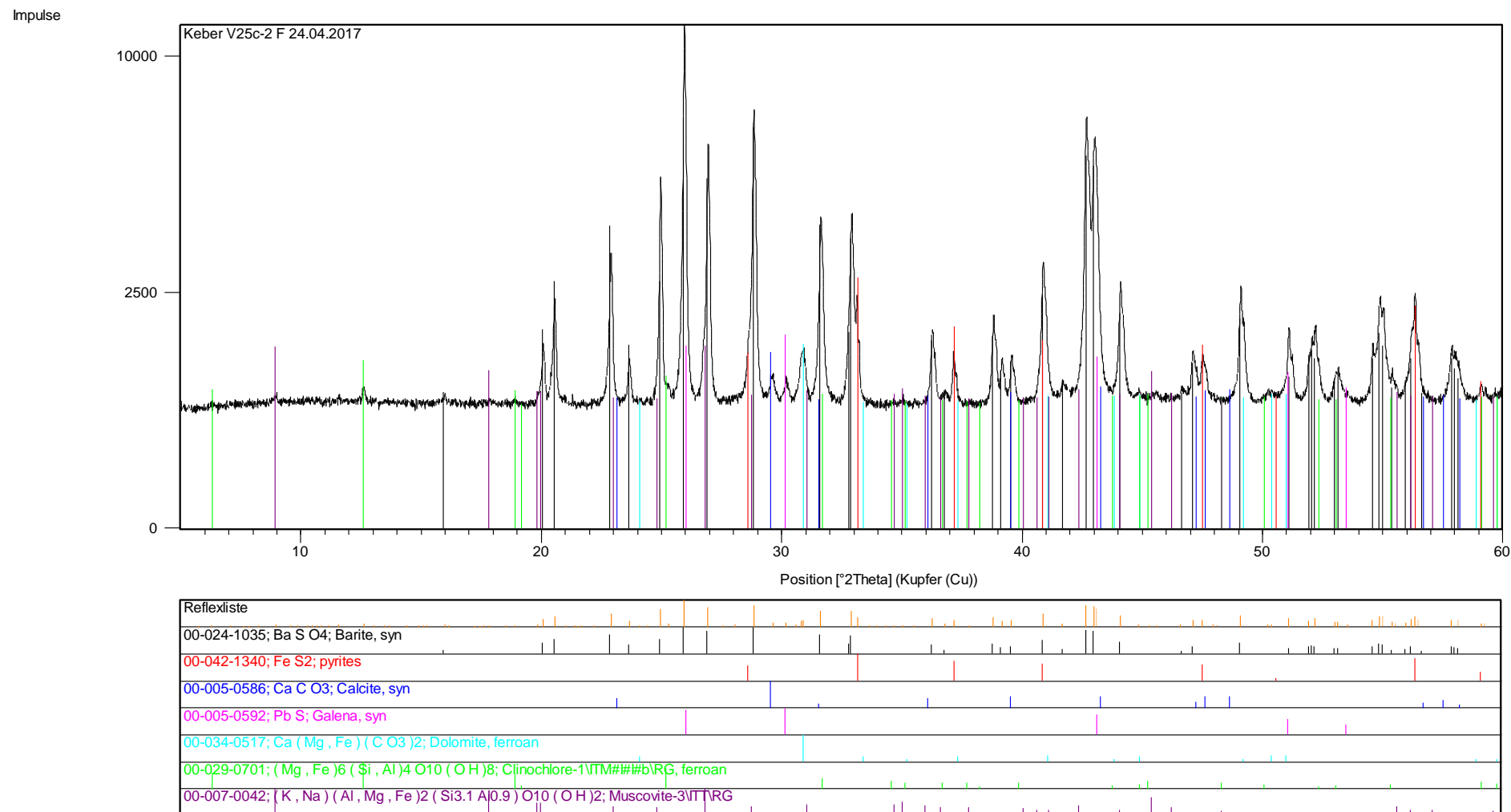


Abbildung A 19: RDA eines aus dem Baryt-Rougher-Flotats, Postition 0 - 80. Keine vorherige Sulfid-Flotation.

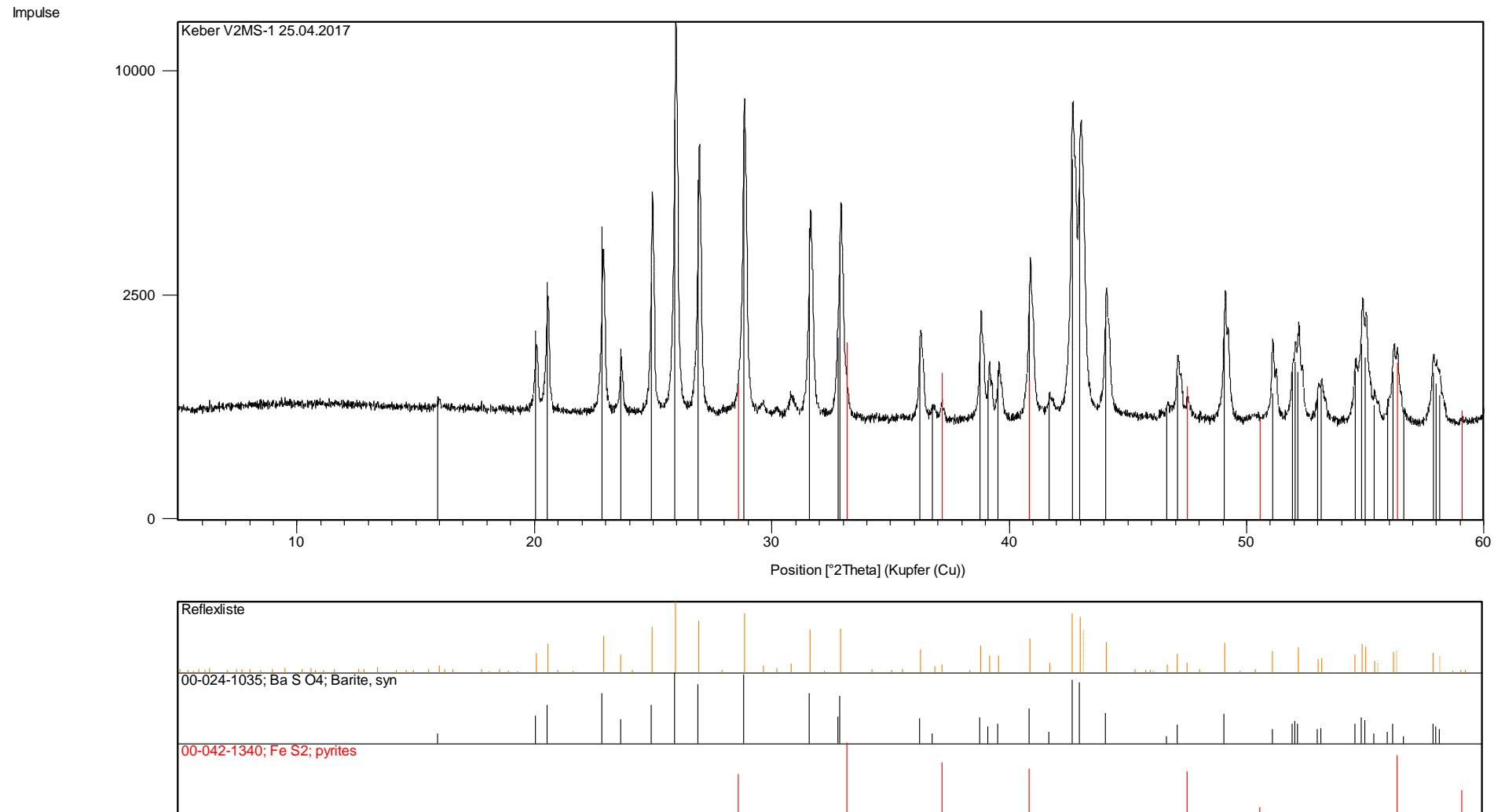


Abbildung A 20: RDA eines Baryt-Cleaner-Flotats, Position 0 - 80. 3 Cleaner, keine vorherige Sulfid-Flotation

Impulse

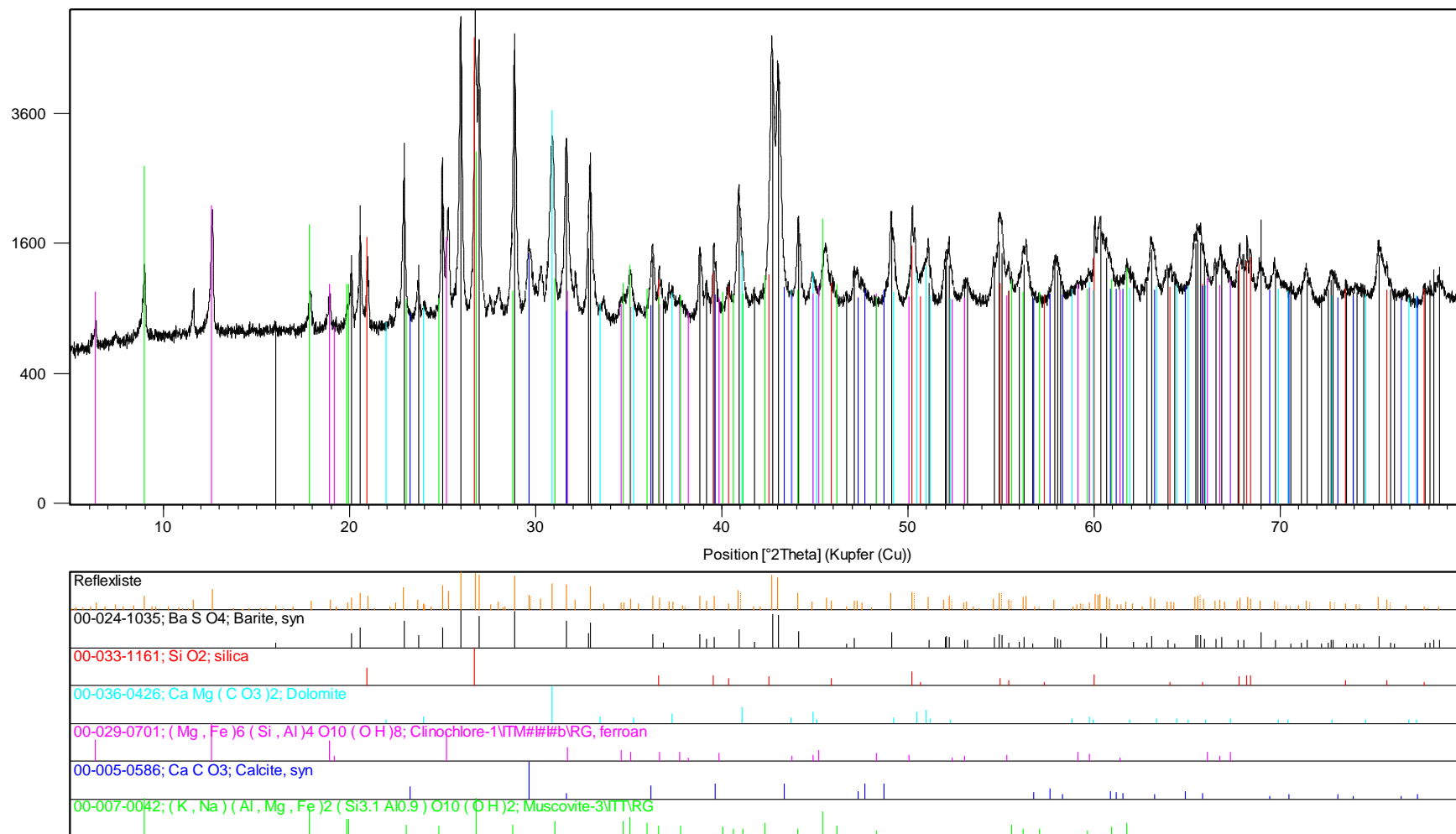


Abbildung A 21: RDA der Sulfid-Rougher-Berge, Postition 0 - 80

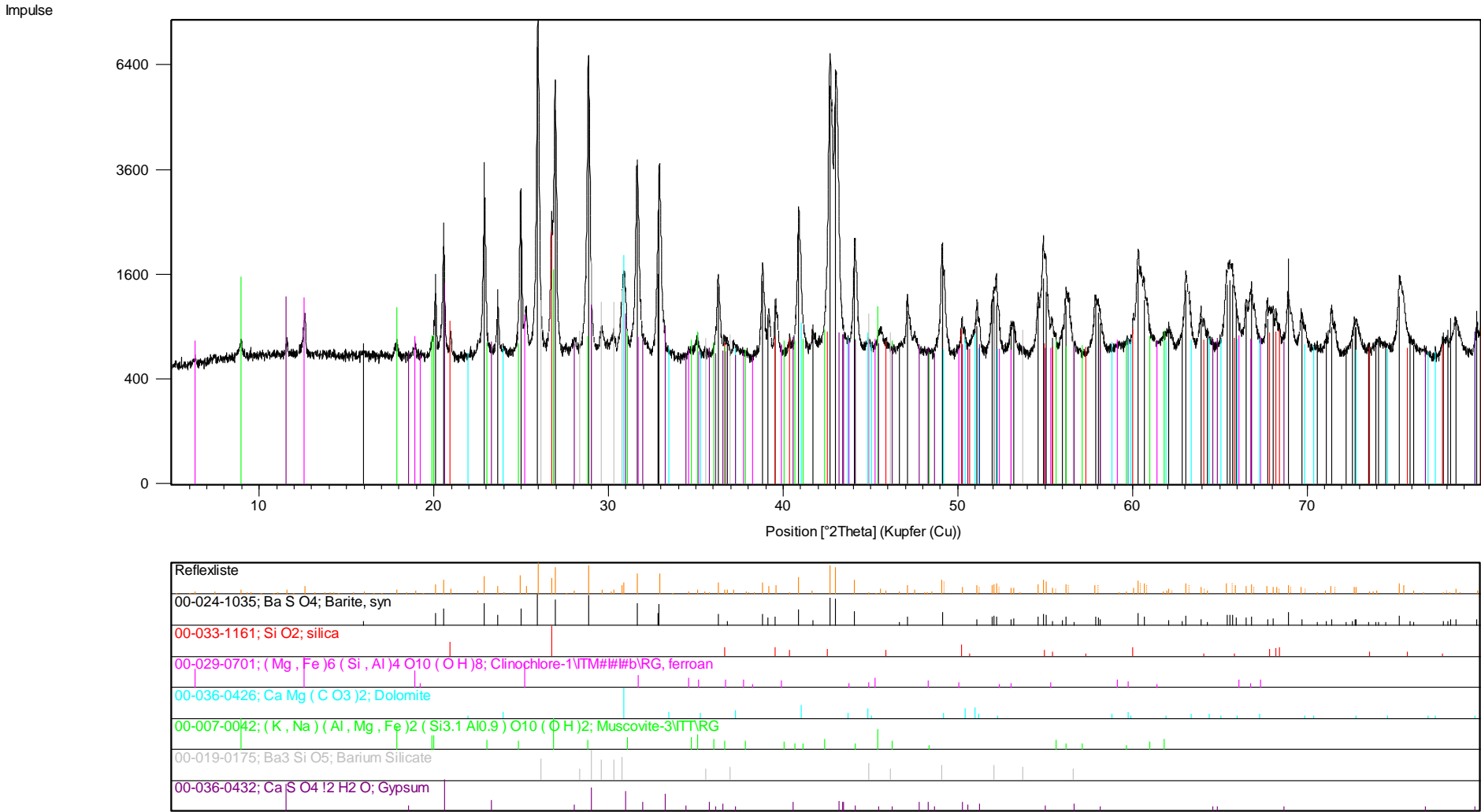


Abbildung A 22: RDA eines Baryt-Rougher-Flotats Position 0 - 80. Mit vorheriger Sulfid-Flotation

Impulse

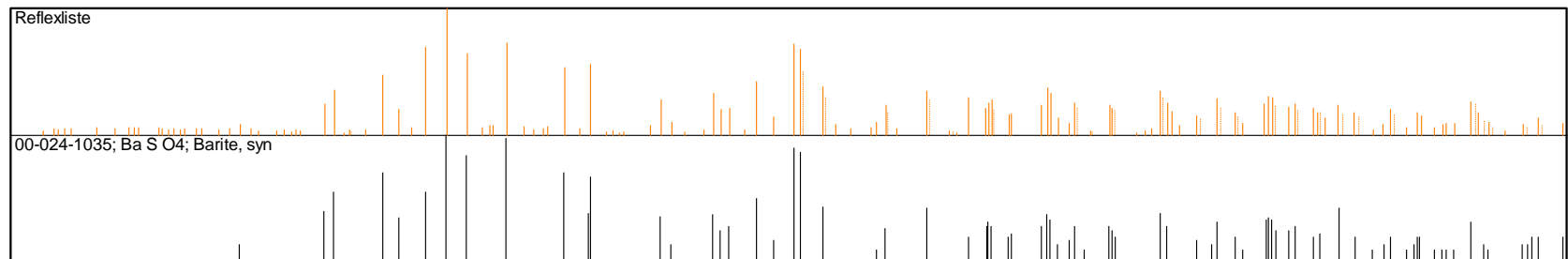
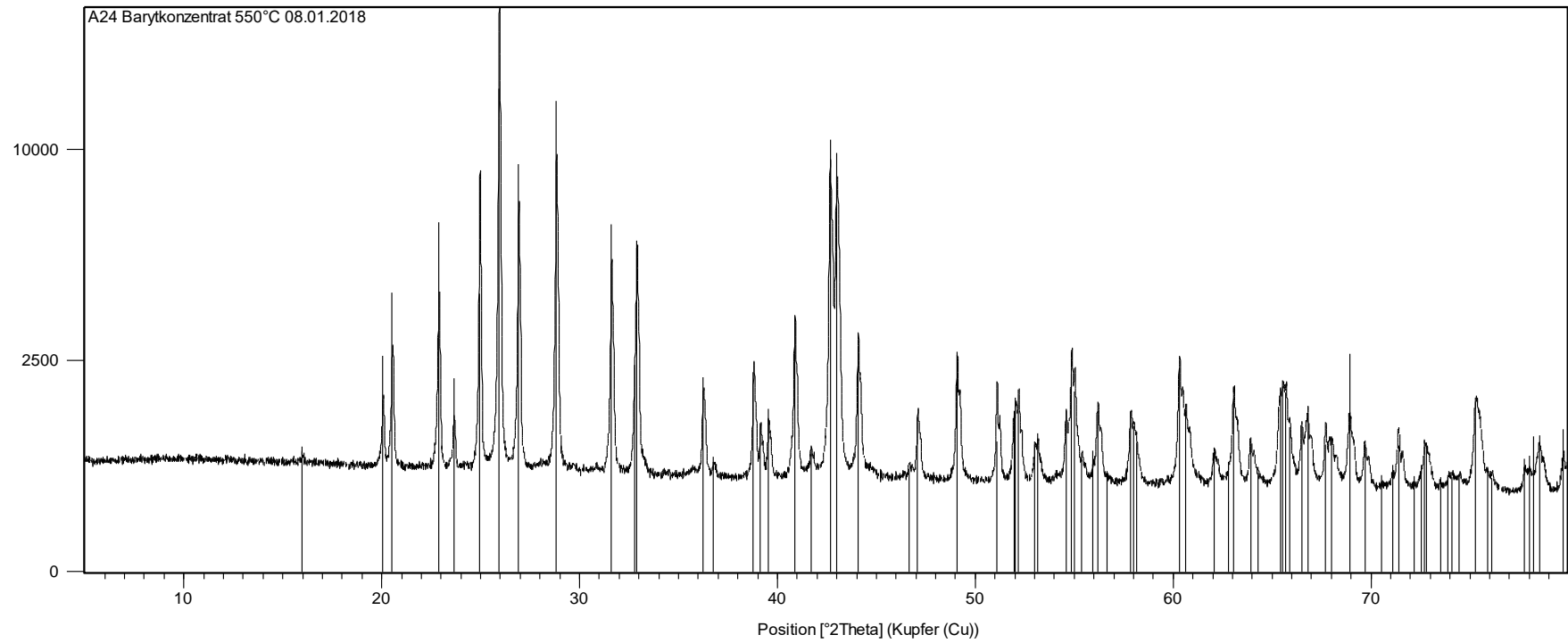


Abbildung A 23: RDA eines Baryt-Cleaner-Flotats Position 0 - 80. 2. Cleaner, mit vorheriger Sulfid-Flotation

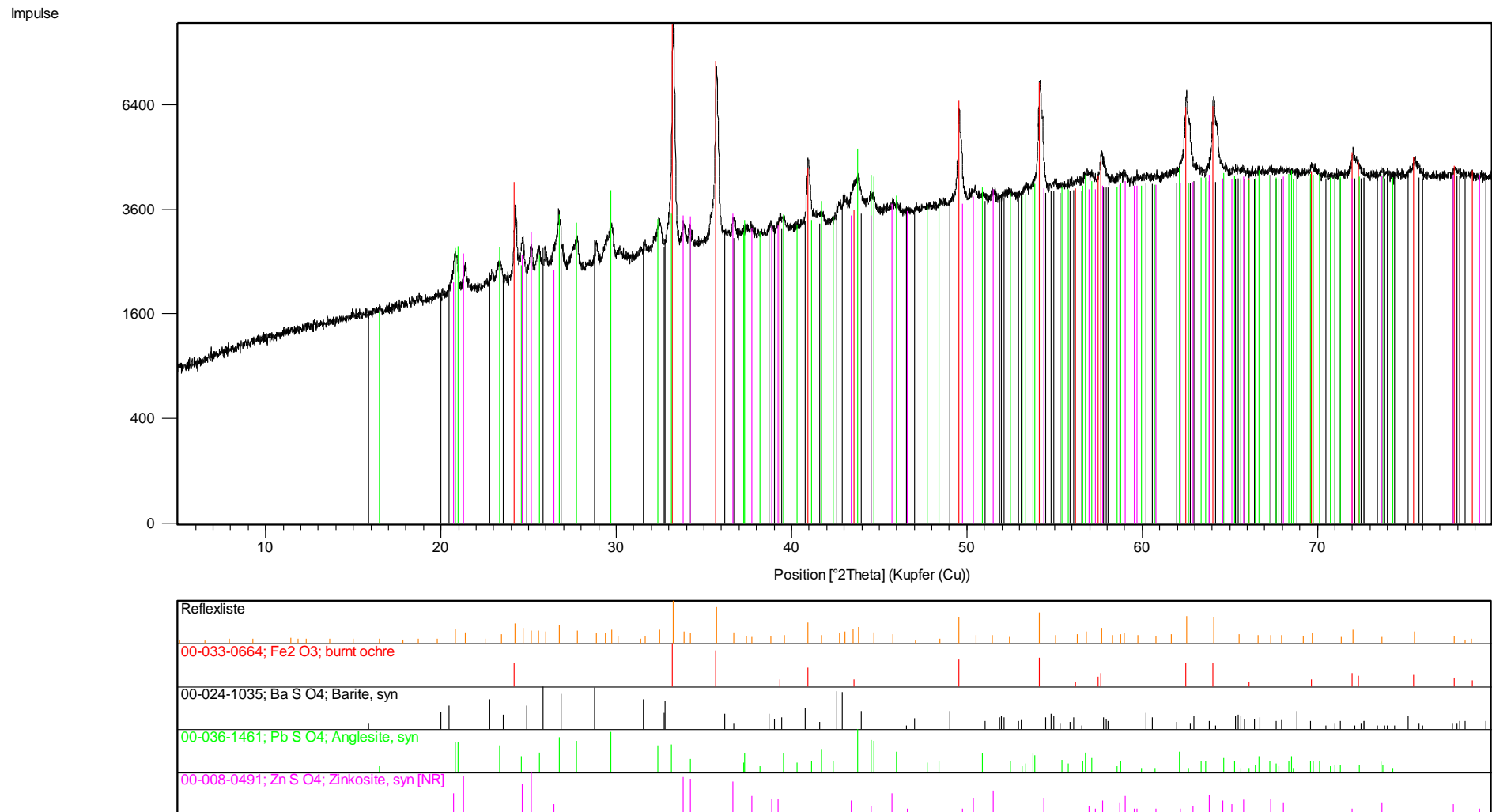


Abbildung A 24: RDA eines geglühten Sulfid-Cleaner-Flotats, Position 0 - 80. Glühen für 2 h bei 550 °C bei Luftüberschuss

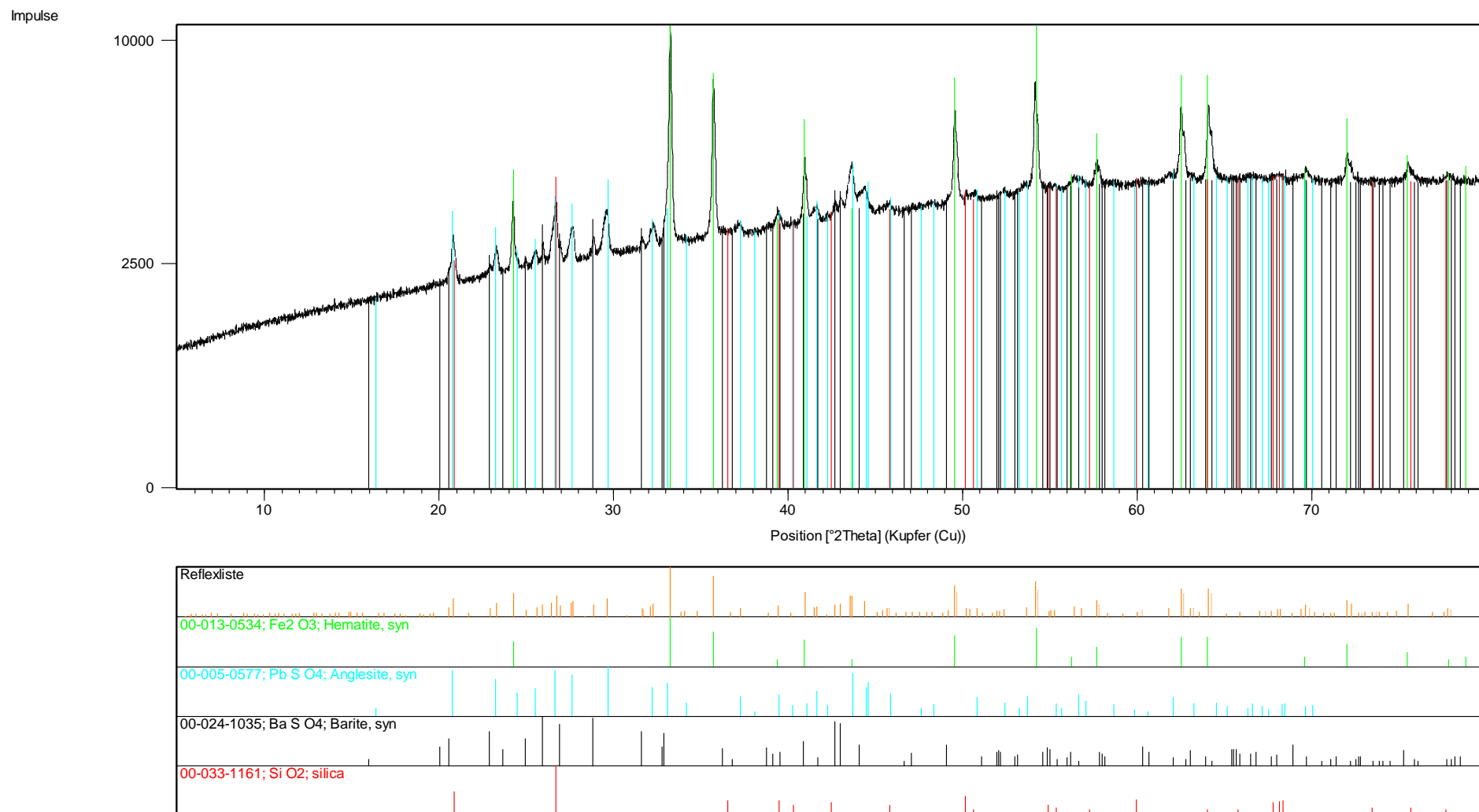


Abbildung A 25: RDA eines geglühten Sulfid-Cleaner-Flotats nach der atmosphärischen Laugung mit Schwefelsäure, Position 0 - 80. Glühen für 2h bei 550 °C bei Luftüberschuss

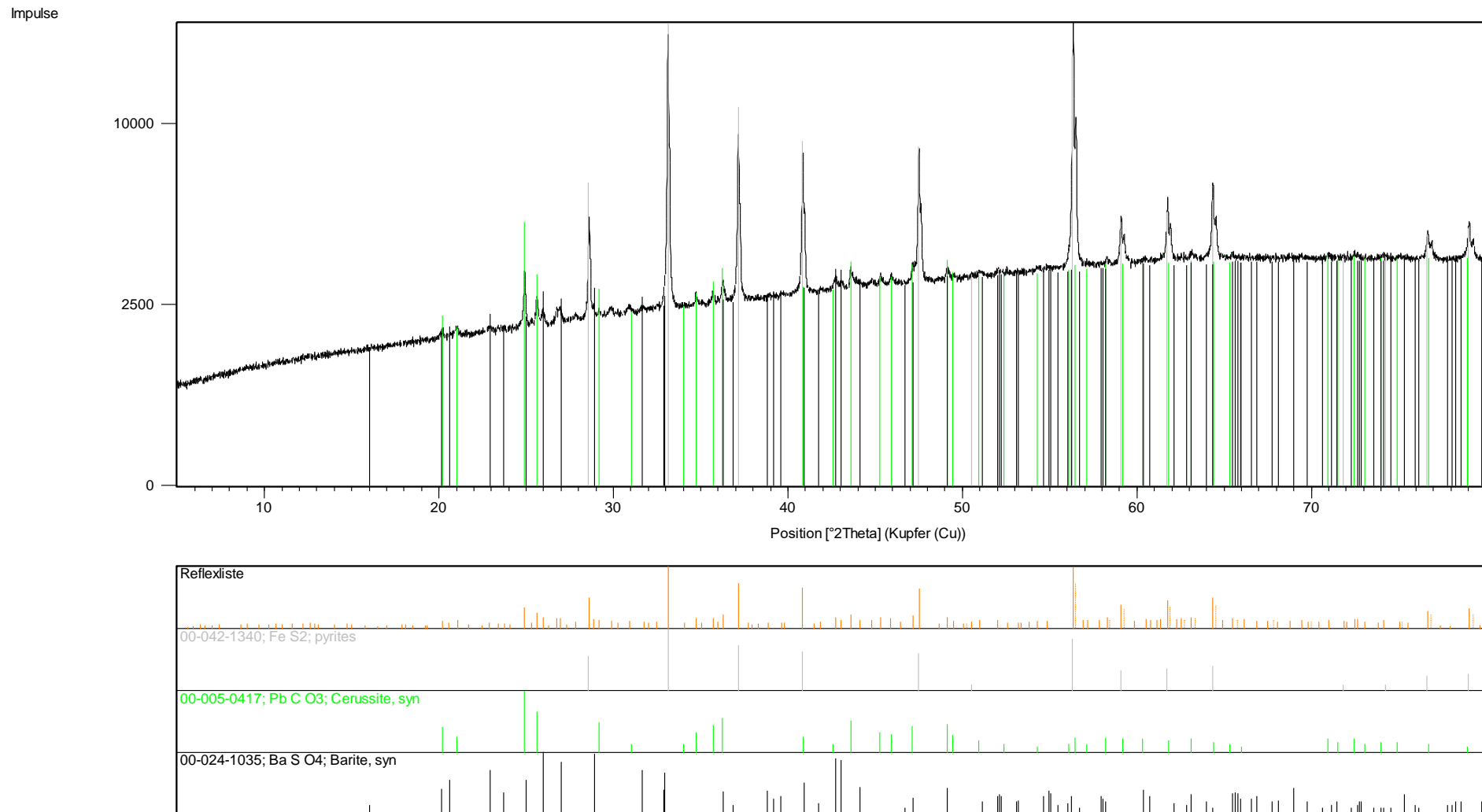


Abbildung A 26: RDA des Sulfid-Konzentrats nach der Ammoniaklaugung, Position 0 - 80. 1,6 mol/l Ammoniak, 0,4 mol/l Ammoniumcarbonat, 150 °C, 7,5 bar O₂, 180 min

Impulse

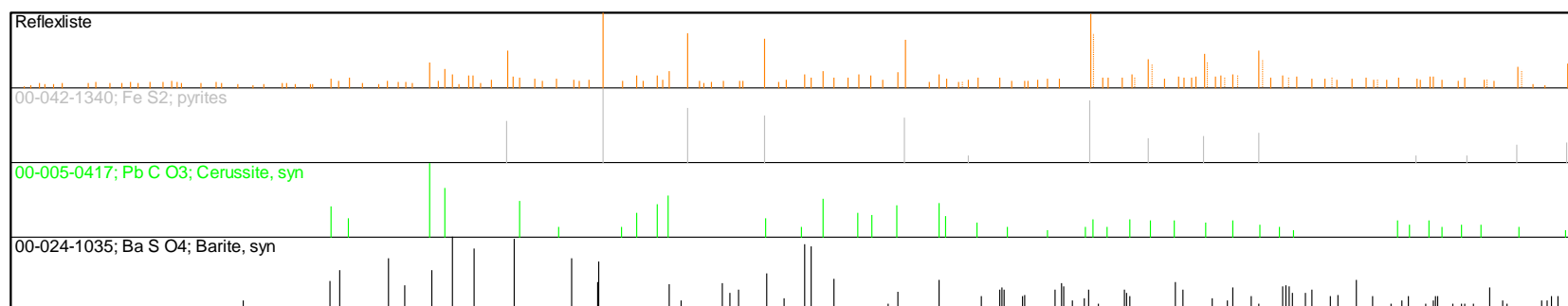
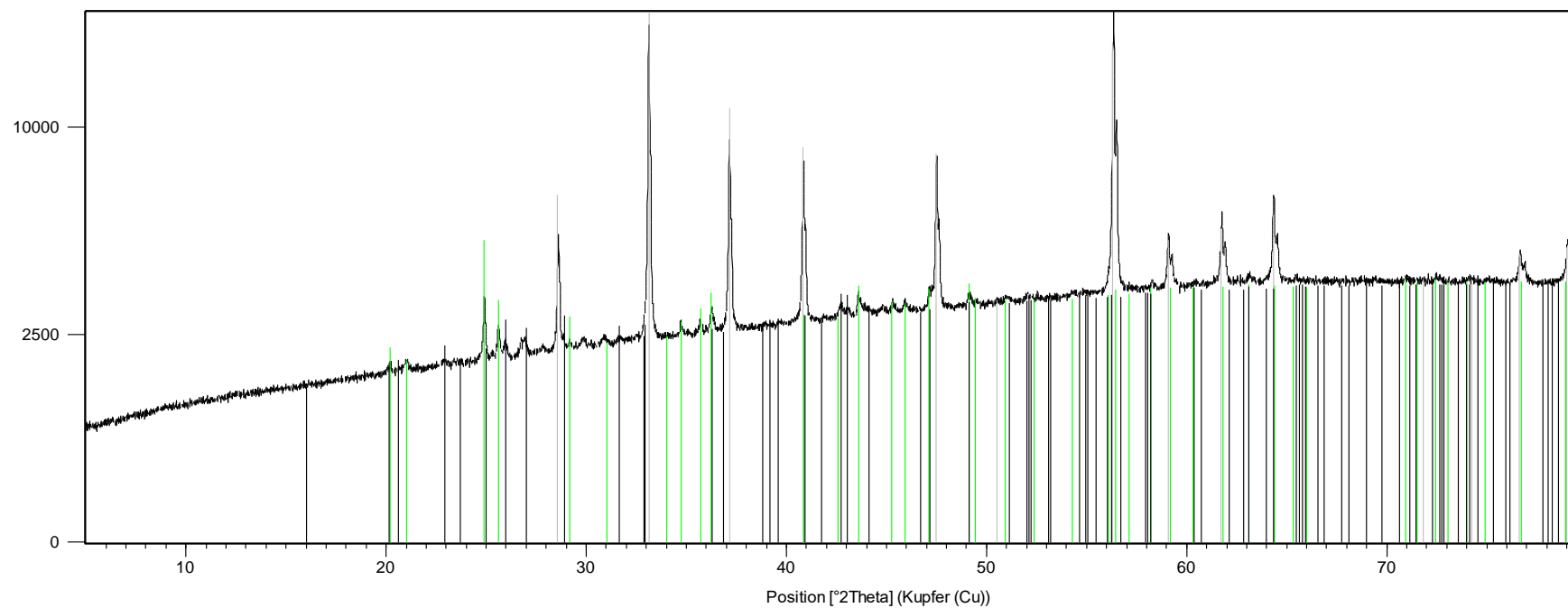


Abbildung A 27: RDA des Sulfid-Konzentrats nach Ammoniak- und Citronensäurelaugung, Position 0 - 80

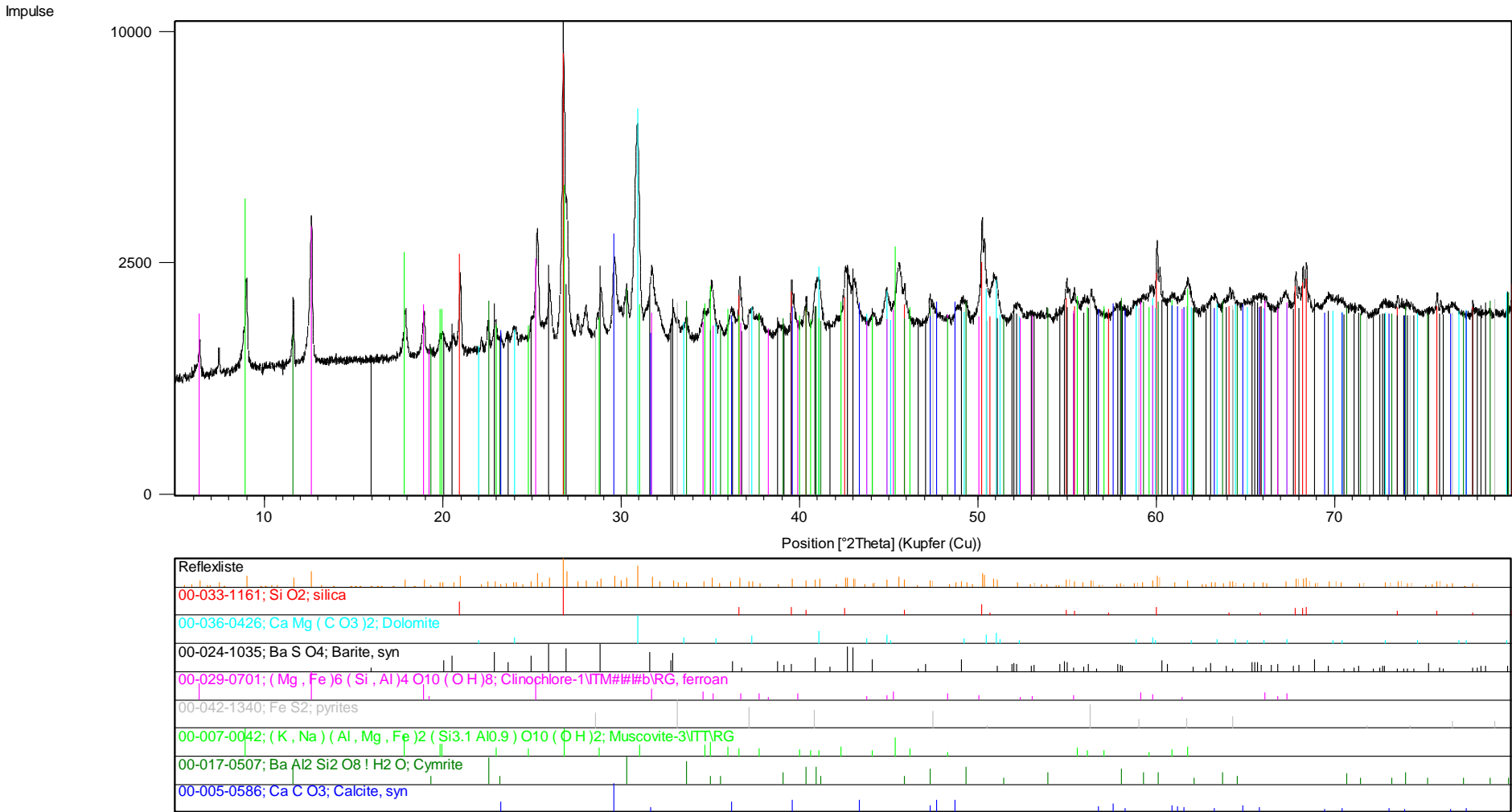


Abbildung A 28: RDA der Berge nach Sulfid- und Baryt-Flotation, Position 0 - 80

A 11 Kurzlebenslauf

Persönliche Daten

Name Felix Römer

Geburts-
datum 22. Juni 1987 in Bremen

Familien-
stand Verheiratet



Beruflicher Werdegang

2014 – Wissenschaftlicher Mitarbeiter
2019 Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik, TU Clausthal

2012 – Wissenschaftliche Hilfskraft
2014 Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik, TU Clausthal

2008 – Wissenschaftliche Hilfskraft
2011 Bremer Institut für Produktion und Logistik GmbH, Bremen

2006 – Schulhelfer und Koordinator der internationalen Freiwilligen
2007 Dénia, Spanien, Freiwilliges Soziales Jahr

Ausbildung

2011 – Masterstudium, Umweltverfahrenstechnik und Recycling
2014 TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

2006 – Bachelorstudium, Wirtschaftsingenieurwesen
2010 Universität Bremen, Bremen

1997 – Gymnasium
2006 Ökumenisches Gymnasium zu Bremen, Bremen

2003 – High School
2004 Ola High School, Ola, Arkansas, USA

1992 – Grundschule
1998 Schule Borgfeld